I. Neue Untersuchungen über Polynitro-aryl-essigsäuren

II. Über β-[2, 4-Dinitrophenyl]-hydroxylamine

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Georg August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Ernst Feske

aus Greiz.

Göttingen 1926.

Druck der Göttinger Handelsdruckerei.

Als Dissertation angenommen von der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Göttingen.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Oktober 1925.
Referent: Prof. Dr. Borsche.
Koreferent: Prof. Dr. Windaus.

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Meinen lieben Eltern.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit vom Januar 1924 bis Juli 1925 auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professors Dr. W. Borsche ausgeführt.

Inhaltsverzeichnis.

A. Über Polynitro-aryl-essigsäuren. Seite:

Theoretischer Teil 1

I. 2, 4-Dinitronaphtylessigsäure und 2, 4-Dinitro-1-methylnaphtalin 1
II. Versuche mit Trinitrophenylessigester 3
III. Verdrängung von Acylen durch Polynitrophenyle . 4
Tabelle zum III. Teil 6

Praktischer Teil 7

I. Dinitronaphtylessigsäure und Abkömmlinge . . 7
Dinitromethylnaphtalin 9
II. Trinitrophenylessigsäure 9
III. Verdrängung von Acylen durch Polynitrophenyle . 11
Versuche mit Polynitrophenylacetessigestern . . 11
Versuche mit Polynitrophenylbenzoylessigestern . 14
Versuche mit Polynitrophenylmalonestern . . . 16

B. Über β-2, 4-Dinitrophenyl-hydroxylamine.

Theoretischer Teil 18

I. β-3, 5-Dinitro-o-tolyl-hydroxylamin 19
II. β-3, 5-Dinitro-p-tolyl-hydroxylamin 22
III. β-2-Hydroxylamino-3, 5-dinitro-anisol 23
IV. β-2, 4, 6-Trinitro-m-tolyl-hydroxylamin 24
V. β-4, 6-Dinitro-3-methoxyphenylhydroxylamin . . 24
VI. β-4, 6-Dinitro-3-phenoxy-phenylhydroxylamin . . 27
VII. β, β-[4, 6-Dinitro-phenylen]-dihydroxylamin . . . 28
VIII. β-2, 4, 6-Trinitro-3-methoxy-phenyl-hydroxylamin . 29
IX. Versuche zur Darstellung von 2, 4-Dinitronaphtyl-hydroxylamin 30

Praktischer Teil 31

I. β-3, 5-Dinitro-o-tolyl-hydroxylamin 31
β-3, 5-Dinitro-o-tolyl-hydroxylamin Reduktionen . 34
β-3, 5-Dinitro-o-tolyl-hydroxylamin Oxydationen . 37
II. β-3, 5-Dinitro-p-tolyl-hydroxylamin 37
III. β-2-Hydroxylamino-3, 5-dinitroanisol 40

IV. β-2, 4, 6-Trinitro-m-tolyl-hydroxylamin 42
Oxydation zu 2, 3, 4, 6-Tetranitrotoluol 43
V. β-4, 6-Dinitro-3-methoxy-phenylhydroxylamin . . 44
β-4, 6-Dinitro-3-methoxy-phenylhydroxylamin, Reduktionsprodukte 47
β-4, 6-Dinitro-3-methoxy-phenylhydroxylamin, Oxydationsprodukte 49
VI. β-4, 6-Dinitro-3-phenoxy-phenylhydroxylamin . . 49
VII. β, β-4, 6-Dinitro-phenylen-dihydroxylamin . . . 53
Oxydation zu 1, 2, 4, 5-Tetranitrobenzol 54
VIII. β-2, 4, 6-Trinitro-3-methoxy-phenyl-hydroxylamin . 55
IX. Versuche zur Darstellung von β-2, 4-Dinitro-naphtylhydroxylamin 58

A. Über Polynitro-aryl-essigsäuren.

Theoretischer Teil.

1920 ist eine Göttinger Dissertation von M. Hoenow „Über 2,4-Dinitronaphtyl- und 2,4,6-Trinitrophenyl-essigsäure und ihre Abkömmlinge“ erschienen, die in verschiedenen Punkten der Nachprüfung bedürftig erschien. Es war M. Hoenow, von anderen weniger auffallenden Angaben abgesehen, nicht geglückt:

1. 2,4-Dinitronaphtylessigsäure durch CO_2-Abspaltung in 2,4-Dinitromethylnaphtalin überzuführen[1]);

2. Pikrylessigsäure zu gewinnen, obgleich sie bereits von Jackson und Phinney beschrieben wurde[2]);

3. die Umsetzung von Dinitrophenylacetessigester mit Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid einerseits und die Umsetzung von Pikrylacetessigester mit Pikrylchlorid andrerseits hatten sie zu widersprechenden Resultaten geführt: Dinitrophenylacetessigester + Dinitrochlorbenzol, wie auch Pikrylacetessigester + Pikrylchlorid hatten unter Bildung von Tetra- bezw. Hexanitrodiphenylessigester – also unter Abspaltung von Acetyl – reagiert[3]); dagegen hatte Dinitrophenylacetessigester + Pikrylchlorid Pentanitrodiphenylacetessigester ergeben[4]).

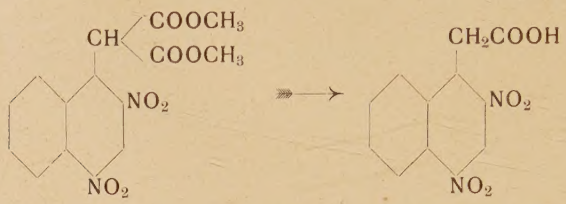
Ich habe auf Vorschlag von Herrn Prof. Borsche diese Nachprüfung vorgenommen und die Hoenowschen Versuche auch sonst noch nach verschiedenen Richtungen ergänzt.

I. 2,4-Dinitronaphtylessigsäure und 2,4-Dinitro-1-methylnaphtalin.

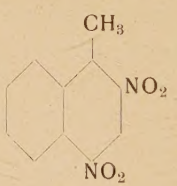
Als Ausgangsmaterial für die erste Versuchsreihe diente 2,4-Dinitronaphtylmalonsäuredimethylester, der durch Ein-

[1]) Diss. Hoenow, S. 18. [2]) Am. 21, [430], C. 1899 II [25].
[3]) Diss. Hoenow, S. 33. [4]) Diss. Hoenow, S. 34.

wirkung von Natriummalonester auf Dinitrochlornaphtalin dargestellt und darauf mit Schwefelsäure in Eisessiglösung verseift wurde[1]):



Bereits der Malonester schmolz 6° höher, als M. Hoenow angibt, nämlich bei 158° statt bei 152°. Noch größere Abweichung zeigte sich bei der Dinitronaphtylessigsäure. M. Hoenow gibt für ihr Präparat den Schmp. 135° an. Es ist, trotzdem sie als Beleg für seine Reinheit eine gut stimmende N-Bestimmung anführt, jedenfalls noch stark (durch unverseiften Ester?) verunreinigt gewesen, denn mein Präparat schmolz erheblich höher, bei 178° bezw. 188°[2]) und ließ sich durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, wie zu erwarten, ohne weiteres in 2, 4-Dinitro-1-methylnaphtalin



verwandeln.

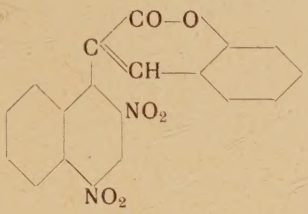
Der Äthylester meiner Säure schmolz dagegen fast übereinstimmend mit M. Hoenows Angaben[3]) (127°) bei 128°. M. Hoenow hat bereits ohne Erfolg versucht, ihn

[1]) Diss. Hoenow, S. 16.

[2]) Eine Erklärung für diese Erscheinung läßt sich ohne weiteres nicht geben. Bei früheren Versuchen war schon der zugehörige Dinitronaphtylessigsäureäthylester in 2 Formen vom Schmp. 116° und 127° erhalten worden (Diss. Hoenow S. 17). Ähnliche Beobachtungen wurden gemacht bei Pikrylmalonsäuredimethylester (Jackson, B. 28 3066 [1895]) und bei Dinitrochlorphenylmalonester (Borsche, A. 402 12 [1914]).

[3]) Diss. Hoenow, S. 17.

mit Isoamylnitrit + Na-äthylat[1]) bezw. mit Salicylaldehyd[2]) in Reaktion zu bringen. Ich habe beide Versuche wiederholt und wenigstens bei dem zweiten glatt das erwartete 2, 4-Dinitronaphtylcumarin erhalten:

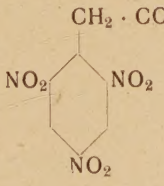


Ein Versuch, Dinitronaphtylessigester mit Diazobenzol umzusetzen, führte zwar zu einem gut kristallisierten Stoff vom Schmp. 132°, doch ließ sich aus den bei seiner Analyse erhaltenen Werten keine deutbare Formel errechnen.

Im 2, 4-Dinitro-1-methylnaphtalin sollte das Methyl ähnlich reaktionsfähig sein wie im 2, 4-Dinitrotoluol[3]). Einige Versuche, die ich daraufhin unternahm, haben aber diese Voraussage nicht bestätigt. Ich habe es unter den üblichen Bedingungen weder mit Benzaldehyd oder Anisaldehyd, noch mit Nitroso-dimethylanilin zu gut charakterisierten Kondensationsprodukten vereinigen können.

II. Versuche mit Trinitrophenylessigester.

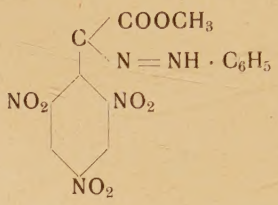
Als Ausgangsmaterial für die zweite Versuchsreihe diente Trinitrophenylmalonsäuredimethylester, den Jackson und Phinney[4]) bereits 1899 zur Trinitrophenylessigsäure



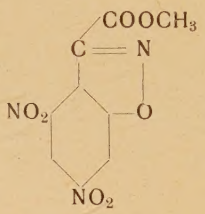
verseift haben.

[1]) Dissertation Hoenow, S. 17. [2]) Ebenda, S. 18.
[3]) Thiele u. Eskales B. 34 2843 [1901]. [4]) Am. 21 430, C. 1899 II 25.

Die Trinitrophenylessigsäure wurde mit Methylalkohol verestert und der Methylester der Einwirkung von salpetriger Säure, von Diazobenzol und von Salicylaldehyd unterworfen. Glatte Reaktion — Bildung von Trinitrophenylglyoxylsäuremethylester-phenylhydrazon —



trat nur bei der Umsetzung mit Diazobenzol ein, während bei dem Versuch, mit Isoamylnitrit und Na-methylat den Ester in 4, 6-Dinitrobenzisoxazolcarbonsäuremethylester



zu verwandeln, und bei dem Kondensationsversuch mit Salicylaldehyd harzige Produkte resultierten.

III.

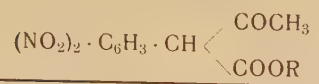
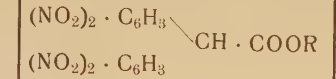
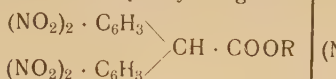
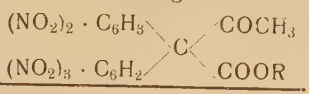
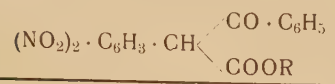
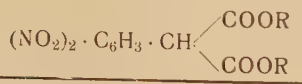
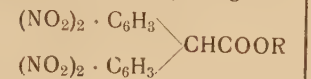
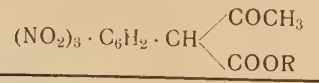
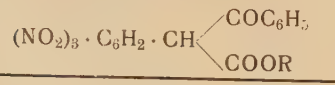
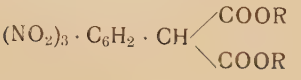
M. Hoenow hatte, wie schon erwähnt, bei Umsetzung von Dinitrophenylacetessigester mit Dinitrochlorbenzol Tetranitrodiphenylessigester[1]), bei Umsetzung von Pikrylacetessigester mit Pikrylchlorid Hexanitrodiphenylessigester[1]), dagegen bei Umsetzung von Dinitrophenylacetessigester mit Pikrylchlorid Pentanitrodiphenylacetessigester erhalten[2]).

Es fragte sich, ob die Abspaltung der Acetylgruppe in den ersten beiden Fällen durch den Eintritt einer zweiten mehrfach nitrierten Phenylgruppe oder durch eine kleine

[1]) Diss. Hoenow, S. 33. [2]) Ebenda, S. 34.

Abänderung der Versuchsbedingungen, die M. Hoenow nicht beachtet hatte, erfolgt war. Deshalb habe ich die Versuche wiederholt und durch einige neue Versuche ergänzt. Dabei habe ich die Resultate erhalten, die in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Auffällig dabei ist, daß wohl Acetessigesterderivate und Benzoylessigesterderivate nochmals mit 1 Mol Pikrylchlorid oder Dinitrochlorbenzol zur Umsetzung gebracht werden können, aber nicht die Malonesterderivate, während bei der Alkylierung mit Halogenalkyl Malonester leichter zweifach alkyliert wird als Acetessigester. Im übrigen scheint mir aus obiger Zusammenstellung hervorzugehen, daß die Polynitrodiphenylacetessigester — wie bei Verbindungen, die vier ungesättigte Gruppen am gleichen Kohlenstoffatom enthalten, vorauszusehen ist — durchweg große Neigung haben, eine davon, und zwar das Acyl — abzustoßen. Soweit die Isolierung der diarylierten Acet- bezw. Benzoylessigester möglich war, gelang dieses wohl mehr durch zufälliges Treffen geeigneter Versuchsbedingungen als infolge besonders großer Stabilität der betreffenden Stoffe.

Na-Verbindung aus:	umgesetzt mit: $(NO_2)_2C_6H_3Cl$	umgesetzt mit: $(NO_2)_2C_6H_3Br$	umgesetzt mit: $(NO_2)_3 \cdot C_6H_2Cl$
2, 4-Dinitrophenyl-acetessigester 	Tetranitrodiphenylessigester 	Tetranitrodiphenylessigester 	Pentanitrodiphenyl-acetessigester 
2, 4-Dinitrophenyl-benzoylessigester 		braunes, nicht erstarrendes Öl	Gemisch von: viel Pentanitrodiphenyl-essigester + wenig Penta-nitrodiphenyl-benzoylessigester
2, 4-Dinitrophenyl-malonsäureester 	Tetranitrodiphenylessigester 		Keine Umsetzung
2, 4, 6-Trinitrophenyl-acetessigester 			Hexanitrodiphenylessig-ester (Hoenow) Hexanitrodiphenyl-acetessigester (Dittrich, Feske)
2, 4, 6-Trinitrophenyl-benzoylessigester 		Keine Umsetzung	Gemisch von: Hexanitrodiphenylessigester + Hexanitrodiphenyl-benzoylessigester
2, 4, 6-Trinitrophenyl-malonsäureester 	Keine Umsetzung (Hoenow, Feske)	Keine Umsetzung (Hoenow, Feske)	Keine Umsetzung (Hoenow, Feske)

Praktischer Teil.

I. 2, 4-Dinitronaphtyl-essigsäure.

2, 4-Dinitronaphtylmalonsäuredimethylester [1]).

Man läßt 4,6 g Natrium (2/10 Mol), 200 ccm Äther und 26 g Malonsäuredimethylester (2/10 Mol) eine Nacht auf einander einwirken, fügt dann zu dem entstandenen Natriummalonsäuredimethylester 25 g in 250 ccm Benzol suspendiertes Dinitrochlornaphtalin [2]) (1/10 Mol) und läßt am Rückflußkühler 2-3 Std. auf sehr schwach erhitztem Wasserbad stehen. Nach dem Erkalten saugt man ab, schlämmt den noch feuchten Rückstand mit Wasser auf und vereinigt das wässrige Filtrat mit dem wässrigen Auszug, den man durch wiederholtes Ausschütteln der benzol-ätherischen Lösung mit Wasser erhält. Beim Ansäuern mit verd. Salpetersäure entsteht eine gelbliche Fällung, nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol kleine gelbe Kristalle Schmp. 158°. Ausbeute: 23 g = 66% der Theorie.

0,0800 gr Sbst. 0,1522 g CO_2, 0,0262 g H_2O
$C_{15}H_{12}O_8N_2$ Ber. C 51,72 H 3,48
Gef. C 51,88 H 3,66.

2, 4-Dinitronaphtylessigsäure [3]).

3,5 g Dinitronaphtylmalonsäuredimethylester in 30 ccm Eisessig werden zusammen mit 15 ccm H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,44 (man verdünnt 76 g konz. H_2SO_4 mit Wasser auf 100 ccm) 2-3 Std. am Steigrohr gekocht. Dann läßt man erkalten, saugt ab und kristallisiert den Rückstand aus der 25fachen Menge siedenden Alkohols um. Feine hellgelbe Nadeln, Schmp. wechselnd 178° und 188°. Ausbeute 2 g = 72% der Theorie.

[1]) Diss. Hoenow, S. 15.
[2]) Dargestellt nach F. Ullmann u. W. Bruck, B. 41 3032 [1908].
[3]) Diss. Hoenow, S. 16.

0,1030 g Sbst. 0,1974 g CO_2 0,0274 g H_2O
$C_{12}H_8O_6N_2$ Ber. C 52,18 H 2,92
Gef. C 52,28 H 2,97

2,4-Dinitronaphtylessigsäureäthylester[1]).

5 g Dinitronaphtylessigsäure werden mit einem Gemisch von 20 g Äthylalkohol und 2 g H_2SO_4 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es scheiden sich feine weiße Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Äthylalkohol den Schmp. 128° zeigen. Ausbeute 5,2 g = 95% der Theorie.

0,0919 g Sbst. 0,1854 g CO_2, 0,0323 g H_2O
$C_{14}H_{12}O_6N_2$ Ber. C 55,25 H 3,98
Gef. C 55,04 H 3,93.

2,4-Dinitronaphtylcumarin.

1,5 g Dinitronaphtylessigsäureäthylester + 0,6 g Salicylaldehyd + einige Tropfen Piperidin werden im Ölbad $^1/_2$ Stunde auf 160-170° erhitzt. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt erstarrt nach dem Erkalten kristallin. Es wird mit Alkohol ausgekocht und abfiltriert. (Aus dem Filtrat kristallisiert ein Teil des Ausgangsesters unverändert aus.) Der braungelbe Rückstand wird aus Eisessig umkristallisiert. Grüngelbe Kristalle, Schmp. 231,5°.

0,1149 g Sbst. 0,2641 g CO_2, 0,0317 g H_2O
$C_{19}H_{10}O_6N_2$ Ber. C 62,98 H 2,78
Gef. C 62,71 H 3,05

Versuch zur Darstellung von 2,4-Dinitronaphtylglyoxylsäureäthylester-phenylhydrazon.

0,75 g Dinitronaphtylessigsäureäthylester (1/400 Mol) wurden in 450 ccm Alkohol gelöst und auf etwa 10° abgekühlt. Zu einer abgekühlten Lösung von 1 g frisch destill. Anilin in 5 ccm H_2O + $2^1/_2$ ccm rauchend. HCl goß ich unter Umschwenken langsam eine Lösung von 0,7 g $NaNO_2$ in 4 ccm H_2O. Den vierten Teil dieser Diazolösung

[1]) Diss. Hoenow, S, 17.

fügte ich dann zu der Esterlösung, die sich braun färbte, fügte noch etwa 2 g kristall. gepulvertes Natriumazetat hinzu und ließ 2 Tage stehen. Dann destillierte ich etwa die Hälfte des Alkohols ab, wobei sich nach dem Erkalten Kochsalz und Reaktionsprodukt abschieden. Ich saugte ab, wusch mit Wasser zur Entfernung des Kochsalzes und kristallisierte aus Alkohol um. Rotbraune Kristallnadeln Schmp. 132°.

0,0892 g Sbst. 0,1736 g CO_2, 0,0340 g H_2O
0,0852 g Sbst. 8,15 ccm N (20° 751 mm)
$C_{20}H_{16}O_6N_4$ Ber. C 58,80 H 3,95 N 13,72
Gef. C 53,08 H 4,26 N 11,01.

Die Analyse paßt etwa auf die - nicht deutbare - Formel:
$C_{11}H_{10}O_5N_2$ Ber. C 52,8 H 4,0 N 11,2.

2, 4-Dinitromethylnaphtalin.

Man erhitzt 2 g Dinitronapthylessigsäure im Ölbad auf etwa 190°, bis die Gasentwickelung zu Ende ist (ca. 1/4 Stunde). Den Rückstand kristallisiert man aus 50 ccm Eisessig um. Man erhält so rotbraune derbe Kristalle vom Schmp. 157°. Ausbeute 90%.

0,0697 g Sbst. 0,1452 g CO_2, 0,0232 g H_2O.
$C_{11}H_8O_4N_2$ Ber. C 56,90 H 3,47
Gef. C 56,83 H 3,73.

Die Versuche, es mit Benzaldehyd, Anisaldehyd oder Nitrosodimethylanilin zu kondensieren, führten, wie schon erwähnt, nicht zu den erhofften Ergebnissen. Sie wurden unter den üblichen Bedingungen vorgenommen.

II. 2, 4, 6-Trinitrophenyl-essigsäure.

2, 4, 6-Trinitrophenylmalonsäuredimethylester[1]).

2,3 g Natrium (1/10 Mol), 100 ccm Äther und 13 g Malonester (1/10 Mol) läßt man eine Nacht auf einander einwirken, fügt zum Natriummalonester 12,5 g (1/20 Mol) in

[1]) Diss. Hoenow, S. 22.

50 ccm Benzol suspendiertes Pikrylchlorid und kocht am Rückflußkühler 2-3 Stunden auf schwach erhitztem Wasserbad. Nach dem Erkalten saugt man ab, trägt den Rückstand in Wasser ein und säuert schließlich die vereinigten wässrigen Auszüge vom Rückstand und benzol-ätherischen Filtrat mit verd. Salpetersäure an. Es bildet sich ein braunes Öl, das alsbald kristallin wird und abgesaugt werden kann. Aus Alkohol hellgelbe Nadeln, Schmp. 150°. Ausbeute 13 g = 76% der Theorie.

2, 4, 6-Trinitrophenylessigsäure[1]).

18 g Trinitrophenylmalonsäuredimethylester werden mit 350 ccm H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,44 am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Nach etwa 2 Std. ist der gesamte Ester unter Dunkelbraunfärbung in Lösung gegangen. Nach einer weiteren Stunde läßt man erkalten. Nach 2 Tagen ist die Säure in braunen Nadeln auskristallisiert. Durch Umkristallisieren aus viel Benzol erhält man daraus feine weiße Nadeln, Schmp. 160°. Ausbeute 9 g = 63% der Theorie. Die Schwefelsäure wird zu weiteren Verseifungen verwendet.

2, 4, 6-Trinitrophenylessigsäuremethylester.

Man kocht 2,7 g Trinitrophenylessigsäure mit 1 ccm konz. H_2SO_4 und 9 ccm Methylalkohol 3-4 Stunden. Beim Erkalten scheidet sich der Ester als Öl ab, das nach längerem Stehen oder beim Impfen alsbald kristallin erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man hellbraune glänzende Kristallschuppen, Schmp. 64°. Ausbeute 2 g = 70% der Theorie.

0,0917 g Sbst. 11,80 ccm N (19°, 748 mm)
$C_9H_7O_8N_3$ Ber. N 14,74 Gef. N 14,81.

[1]) Jackson u. Phinney, C. 1899 II 25.

2,4,6-Trinitrophenylglyoxylsäuremethylester-phenylhydrazon.

Man löst 1,45 g Trinitrophenylessigsäuremethylester in 80 ccm Methylalkohol und kühlt auf 0° ab. Zu einer abgekühlten Lösung von 1 g frisch destilliertem Anilin in 5 ccm H_2O + 2½ ccm rauchend. HCl gießt man unter Umschwenken langsam eine Lösung von 0,7 g $NaNO_2$ in 4 ccm H_2O. Die Hälfte dieser Diazolösung gibt man dann unter Umschütteln zu der Esterlösung, danach noch etwa 5 g kristall. gepulvertes Natriumazetat, wobei sich die Lösung dunkelorange färbt. Dann läßt man 3 Tage in der Kälte stehen, saugt ab und kristallisiert den Rückstand aus Eisessig um. Zinnoberrote feine Kristallnadeln, Schmp. 192 °.

0,0901 g Sbst. 14,15 ccm N (19°, 753 mm)

$C_{15}H_{11}O_8N_5$ Ber. N 18,00 Gef. N 18,19.

III. Polynitro-diphenylessigester und -acylessigester.

2,4,6-Trinitrophenylacetessigsäureäthylester[1]).

Man setzt 4,6 g Natrium (2/10 Mol) mit 26 g Acetessigsäureäthylester (2/10 Mol) um, die in 200 ccm absol. Äther gelöst sind. Dazu fügt man 25 g Pikrylchlorid (1/10 Mol) in 100 ccm Benzol. Die Lösung färbt sich tiefrot. Man läßt 3 Stunden auf dem Wasserbad schwach sieden; nach dem Erkalten schüttelt man mit Wasser aus und säuert das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure an. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als braungelbes Öl ab, das beim Stehen nach längerer Zeit, beim Impfen sofort erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man gelbe, derbe Kristallnadeln vom Schmp. 97°. Ausbeute 26 g 76% der Theorie.

2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylessigsäureäthylester[2])

3 g Dinitrophenylacetessigsäureäthylester (1/100 Mol) werden in 30 ccm absol. Alkohol gelöst. Dazu gibt man

[1]) Diss. Hoenow, S. 24.

[2]) Diss. Hoenow, S. 33. Heckmann, A. 220 128 [1883].

erst 0,23 g Natrium (1/100 Mol) in 5 ccm Alkohol, dann sofort eine Lösung von 2 g 2, 4-Dinitrochlorbenzol (1/100 Mol) in 20 ccm absol. Alkohol; dabei hält man die Temperatur auf etwa 50°. Man läßt 2 Tage stehen, säuert dann mit verd. HNO_3 an, saugt ab und zieht den Rückstand mit heißem Alkohol aus. Aus dem alkoholischen Filtrat kristallisiert beim Erkalten die Hauptmenge des Ausgangsmaterials (Schmp. 98°) unverändert wieder aus. Der in heißem Alkohol unlösliche Rückstand besteht aus weißen Kristallnadeln von Tetranitro-diphenylessigsäureäthylester, Schmp. 154°. Die Ausbeute daran ist gering. Sie bessert sich, wenn man anstelle der Chlor-Verbindung Dinitrobrombenzol verwendet.

0,0642 g Sbst. 0,1074 g CO_2,	0,0170 g H_2O	
$C_{18}H_{14}O_{11}N_4$ (mit Acetylgruppe)	Ber. C 46,75	H 3,05
$C_{16}H_{12}O_{10}N_4$ (Acetylgr. abgespalt.)	Ber. C 45,71	H 2,88
	Gef. C 45,64	H 2,96

Da sowohl beim Tetranitrodiphenylessigester als auch bei der anschließend beschriebenen Penta- und Hexanitroverbindung Verseifungsversuche ergebnislos verliefen, wurde Diphenylessigsäure nitriert. Sie lieferte dabei:

2, 4, 2', 4'-Tetranitrodiphenylmethan,
$CH_2[C_6H_3 \cdot (NO_2)_2]_2$.

Man löst 5 g Diphenylessigsäure in 15 ccm konz. H_2SO_4 und gibt dazu langsam ein Gemisch von 10 ccm konz. H_2SO_4 + 5 ccm rauchend. HNO_3; dabei sorgt man durch Wasserkühlung dafür, daß die Temperatur nicht über 60° steigt. Man läßt 1 Tag stehen und gießt dann auf Eis. Die zuerst entstehende weiße Ausfällung verwandelt sich allmählich unter CO_2-Abspaltung zu einem rotbraunen zähen Harz, das nach einigen Tagen pulverisierbar ist. Nun kocht man mit Alkohol aus, saugt ab und kristallisiert den Rückstand aus Eisessig um; man erhält so braune Kriställchen,

vom Schmp. 170°, die sich bei der Analyse als das bereits bekannte 2, 4, 2′, 4′-Tetranitrodiphenylmethan[1]) erweisen.

$C_{13}H_8O_8N_4$ 0,0674 g Sbst. 0,1103 g CO_2, 0,0152 g H_2O
Ber. C 44,83 H 2,33.
Gef. C 44,65 H 2,52.

2, 4, 6, 2′, 4′-Pentanitrodiphenylacetessigsäure-äthylester.

Man löst 15 g Dinitrophenylacetessigester in 150 ccm abs. Alkohol, gibt dazu 1,15 g Natrium in 15 ccm Alkohol und danach 12,5 g Pikrylchlorid in 110 ccm abs. Alkohol und schüttelt kräftig. Die Temperatur hält man bei etwa 50°. Die Lösung wird tiefgrün und scheidet beim Erkalten ein dunkelbraunes Kristallmehl ab. Nach dem Erkalten säuert man mit verd. Salpetersäure an; am nächsten Tag saugt man ab und zieht den Rückstand mit siedendem Alkohol aus. Es hinterbleibt ein graugelbes Kristallmehl, das aus Eisessig umkristallisiert bei 180° schmilzt. Ausbeute 7,5 g.

0,0995 g Sbst. 0,1462 g CO_2, 0,0228 g H_2O.
0,0700 g Sbst. 8,40 ccm N (18°, 755 mm).
$C_{18}H_{13}O_{13}N_5$ (mit Acetylgruppe) Ber. C 42,60 H 2,58 N 13,81
$C_{16}H_{11}O_{12}N_5$ (Acetylgr. abgesp.) Ber. C 41,29 H 2,38 N 15,06
Gef. C 42,66 H 2,72 N 13,98

2, 4, 6, 2′, 4′, 6′-Hexanitrodiphenylacetessigsäure-äthylester.

Man löst 8,5 g Pikrylacetessigester in 75 ccm absol. Alkohol, fügt dazu 0,58 g Natrium in 5 ccm Alkohol und 6,2 g Pikrylchlorid in 75 ccm absol. Alkohol; dabei hält man die Temperatur auf etwa 50°. Man läßt dann einen Tag stehen und säuert mit verd. Salpetersäure an, wobei das

[1]) Staedel, A 218 [339] [1883].
[2]) Dittrich, B 23 [2720] [1890].

Reaktionsprodukt als braunes Kristallmehl ausfällt. Man saugt ab, löst den Rückstand in Aceton und fällt durch Alkohol. Erst durch häufiges Umkristallisieren wird die Substanz analysenrein erhalten. Sie bildet schließlich ein braunes Kristallmehl vom konstanten Schmp. 210°. (Vorher liegt wahrscheinlich ein Gemisch des Acetessigesters und des Essigesters vor, da die Stickstoffwerte durch öfteres Umkristallisieren abnehmen und sich mehr und mehr dem Wert der acetylierten Verbindung nähern). Ausbeute 7 g.

0,0732 g Sbst. 0,1047 g CO_2, 0,0143 g H_2O
0,0818 g Sbst. 10,85 ccm N (17°, 754 mm)

$C_{18}H_{12}O_{15}N_6$ (mit Acetylgruppe) Ber. C 39,12 H 2,19 N 15,22
$C_{16}H_{10}O_{14}N_6$ (Acetylgr. abgesp.) Ber. C 37,65 H 1,98 N 16,48
Gef. C 39,02 H 2,19 N 15,49

2, 4, 6-Trinitrophenylbenzoylessigsäureäthylester[1]).

Zu 6, 4 g Benzoylessigester in 80 ccm trocknem Äther gibt man 0,8 g Natrium und fügt nach vollendeter Umsetzung 4,2 g Pikrylchlorid in 30 ccm Benzol hinzu. Man erwärmt auf dem Wasserbad 2 Stunden und läßt dann erkalten. Daraufhin zieht man mit Wasser aus und fällt aus dem wässrigen Auszug mit verd. Salpetersäure ein rotes Öl, das beim Umrühren alsbald kristallin erstarrt. Aus Alkohol leuchtend gelbe Kristalle, Schmp. 157°. Ausbeute 6 g = 90% der Theorie.

2, 4-Dinitrophenylbenzoylessigsäureäthylester + Dinitrobrombenzol.

3,6 g Dinitrophenylbenzoylessigester wurden in 40 ccm absol. Alkohol gelöst, 0,23 g Natrium in 4 ccm Alkohol und weiterhin sofort 2,5 g Dinitrobrombenzol in 20 ccm absol. Alkohol hinzugefügt, wobei ich die Temperatur bei 40° hielt. Nach 5 Tagen säuerte ich mit verd. Salpetersäure an und versetzte mit dem gleichen Volumen Wasser. Dabei

[1]) Diss. Hoenow, S. 32.

schied sich ein braunes Öl ab, das unter Alkohol aufbewahrt auch nach fünf Monaten noch nicht fest war und deshalb nicht weiter untersucht wurde.

2, 4-Dinitrophenylbenzoylessigester + Pikrylchlorid.

3,6 g Dinitrophenylbenzoylessigester in 40 ccm absol. Alkohol wurden mit 0,23 g Natrium in 4 ccm Alkohol und 2,5 g Pikrylchlorid in 20 ccm absol. Alkohol versetzt bei etwa 40°. Nach fünftägigem Stehen wurde von der abgeschiedenen organ. Substanz (Schmp. > 290°, aber zu wenig zu näherer Untersuchung) abgesaugt und das Filtrat angesäuert. Es fiel ein zähes Öl aus, das nach einigen Tagen zu erstarren begann. Aus Alkohol wiederholt umkristallisiert, lieferte es ein gelbes Kristallmehl vom Schmp. 207°, dessen Kohlenstoffgehalt (43,52% C) auf ein Gemisch von viel Pentanitrodiphenylessigester (theor. C 41,29%) mit wenig Pentanitrodiphenylbenzoylessigester (C 48,50%) schließen ließ.

2,471 mg Sbst. 3,942 mg CO_2, 0,552 mg H_2O (Mikroanalyse)

$C_{23}H_{15}O_{13}N_5$ (mit Benzoylgruppe)	Ber.	C 48,50	H 2,66
$C_{16}H_{11}O_{12}O_5$ (Benzoylgr. abgespalten)	Ber.	C 41,29	H 2,38
	Gef.	C 43,52	H 2,50

Pikrylbenzoylessigester + Dinitrobrombenzol.

2 g Trinitrophenylbenzoylessigester wurden mit 1,25 g Dinitrobrombenzol umgesetzt. Nach 6 Tagen erhielt ich beim Ansäuern mit verd. Salpetersäure gelbe Kristalle, die sich als unverändertes Ausgangsmaterial (Schmp. 157°) erwiesen.

2, 4, 6, 2', 4', 6'-Hexanitrodiphenylbenzoylessigsäureäthylester.

4 g Trinitrophenylbenzoylessigester werden gelöst in 40 ccm absol. Alkohol, dazu 0,23 g Natrium in 5 ccm abs. Alkohol und 2,5 g Pikrylchlorid in 40 ccm abs. Alkohol ge-

fügt (Temp. 40°) und einige Tage stehen gelassen. Dann wird abgesaugt. Aus dem Filtrat wird durch Ansäuern unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten. Nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol zeigt der Rückstand den Schmp. 209° (gelbes, feines Kristallmehl). Obgleich der Schmp. bei wiederholtem Umkristallisieren konstant bei 209° bleibt, ergeben doch die Analysen nach der Richtung der Verbindung $C_{23}H_{14}O_{15}N_6$ zunehmende Kohlenstoffwerte. Daraus ist zu schließen, daß zunächst ein Gemisch der zwei Verbindungen mit und ohne Benzoylgruppe vorliegt, aus dem schließlich die erstere rein erhalten wird.

0,0645 g Sbst. 0,1065 g CO_2, 0,0147 g H_2O

$C_{23}H_{14}O_{15}N_6$ (mit Benzoylgruppe)	Ber. C 44,95	H 2,30
$C_{16}H_{10}O_{14}N_6$ (Benzoylgr. abgespalten)	Ber. C 37,66	H 1,98
	Gef. C 45,02	H 2,55

2, 4, 2', 4'-Tetranitrodiphenylessigsäuremethylester aus 2, 4-Dinitrophenylmalonsäuremethylester + 2, 4-Dinitrochlorbenzol[1]).

3 g Dinitrophenylmalonester[2]) werden in 30 ccm abs. Alkohol gelöst, mit 0,23 g Natrium in 5 ccm Alkohol und dann sofort mit 2 g Dinitrochlorbenzol in 20 ccm abs. Alkohol versetzt, wobei man die Temperatur auf etwa 50° hält. Dann läßt man 2 Tage stehen. Die erst rotbraune Flüssigkeit wird dabei graugrün. Beim Ansäuern mit verd. Salpetersäure erhält man ein braunes Öl, das mit Alkohol angesetzt nach einiger Zeit teilweise kristallin erstarrt. Nach 3 Tagen saugt man ab, trocknet den Rückstand auf Ton, und kristallisiert aus Alkohol um. So erhält man weiße glänzende Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 160°. Aus den öligen Rückständen kristallisiert nach längerem Stehen noch weiterer Tetranitrodiphenylessigester aus.

---

[1]) Diss. Hoenow, S. 35.

[2]) Dargestellt nach Stackmann, Diss. Göttingen 1923, S. 53.

0,1002 g Subst. 0,1638 g CO_2, 0,0251 g H_2O
$C_{15}H_{10}O_{10}N_4$ Ber. C 44,33 H 2,48
Gef. C 44,60 H 2,80

Die Umsetzungen:

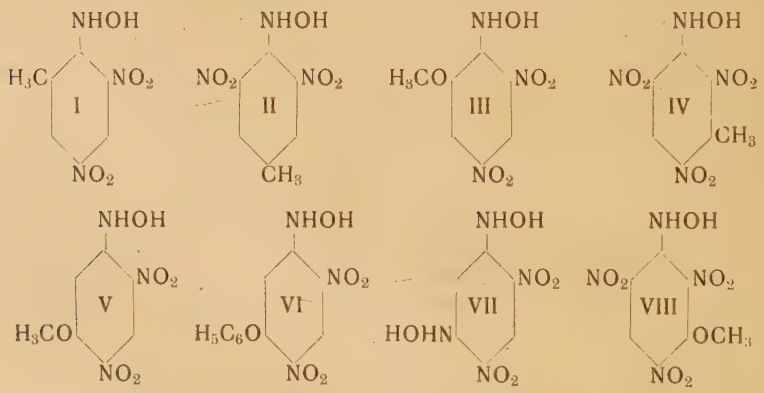
Dinitrophenylmalonester + Pikrylchlorid,
Pikrylmalonester + Dinitrochlorbenzol,
„ + Dinitrobrombenzol,
„ + Pikrylchlorid

wurden in derselben Weise angesetzt, ergaben aber auch nach 5tägigem Stehen nur unverändertes Ausgangsmaterial zurück.

B. Über β-2, 4-Dinitrophenyl-hydroxylamine.

Theoretischer Teil.

Vor einigen Jahren hat W. Borsche gezeigt, daß o-p-Dinitro-β-phenylhydroxylamine, deren Darstellung bis dahin vergeblich versucht worden war, leicht gewonnen werden können, indem man die Alkyl- oder noch besser die Aryläther von 2, 4-Dinitrophenolen mit freiem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung reagieren läßt[1]). Er hat auf diese Weise sowohl β-2,4-Dinitrophenylhydroxylamin[1]) wie auch β-2, 6-Dinitrophenylhydroxylamin[1]) wie auch β-2, 4, 6-Trinitrophenylhydroxylamin[2]) erhalten. Da sie sich als überraschend reaktionsfähig erwiesen, habe ich es jetzt unternommen, eine Anzahl weiterer Polynitrophenoläther der Umsetzung mit Hydroxylamin zu unterwerfen. Ich bin so zu folgenden neuen, mehrfach nitrierten β-Phenylhydroxylaminen gelangt:

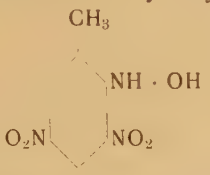


Die Darstellung dieser Hydroxylamine geschah in allen Fällen in genau derselben Weise aus den entsprechenden Methyl- bezw. Phenyläthern durch Umsetzung mit Hydroxylamin in absolut alkoholischer Lösung[3]). Lediglich die

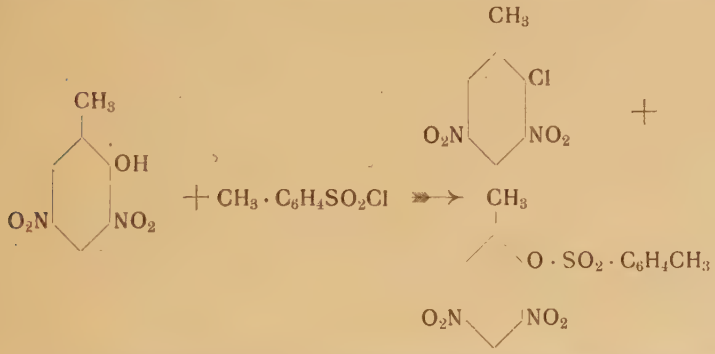
[1]) B. 56, 1494 [1923]. [2]) B. 56, 1939 [1923].
[3]) Borsche, B. 56, 1496 [1923].

Dauer des Erhitzens auf dem Wasserbad wurde weitgehend variiert. Nach dem Eindunsten in flacher Porzellanschale bei gewöhnlicher Temperatur wurde dann der Rückstand den verschiedenartigsten Reinigungsmethoden unterworfen. Im einzelnen habe ich dabei folgendes beobachtet:

I. β-3,5-Dinitro-o-tolyl-hydroxylamin,

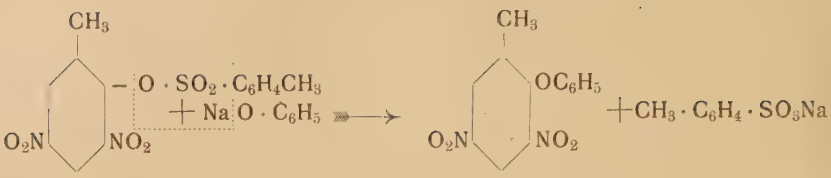


Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieses Hydroxylamins diente Dinitro-o-kresol, das bei Umsetzung mit p-Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin nebeneinander Dinitrochlortoluol und Dinitrokresol-toluolsulfosäureester liefert[1]):

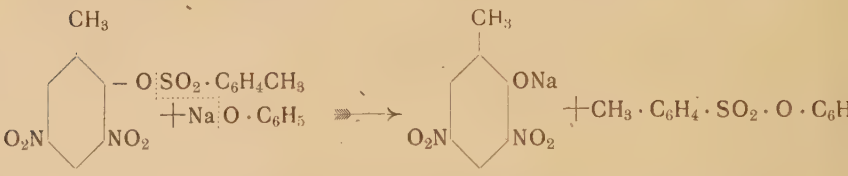


Die Umsetzung des Dinitrochlortoluols mit Natriumphenolat zum 3,5-Dinitro-o-tolylphenyläther verlief glatt mit guter Ausbeute. Da bei der vorangehenden Reaktion in großen Mengen als Nebenprodukt der Toluolsulfosäureester entstand, wurde untersucht, ob nicht etwa auch daraus mit Na-phenolat der gesuchte Phenyläther neben toluolsulfosaurem Natrium entstünde nach folgender Reaktionsgleichung:

[1]) Ullmann, B. 44 3735 [1911], Fiedler, Diss. Göttingen 1912, S. 27.

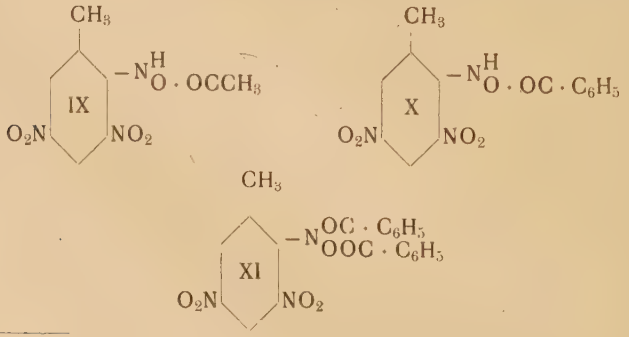


Es zeigte sich jedoch, daß die Reaktion in anderer Weise verläuft unter Bildung von Dinitro-o-kresolnatrium und Toluolsulfosäurephenylester:



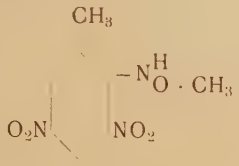
Das β-3, 5-Dinitro-o-tolylhydroxylamin selbst ließ sich sowohl aus dem Methyläther (erhalten nach der Vorschrift von Städel[1]) durch Nitrieren von o-Kresolmethyläther) als auch aus dem Phenyläther darstellen. Reinigung des Rohproduktes durch Umkristallisieren war in beiden Fällen nicht möglich, doch gab es nach dem Auswaschen mit Benzol auf die Formel $C_7H_7O_5N_3$ passende Analysenwerte und erwies sich als genügend rein für weitere Umsetzungen.

Das Hydroxylamin, das sich beim Aufbewahren in trocknem Zustand allmählich zersetzte, wurde zunächst durch die gut kristalline und durchaus beständige Acetyl- (IX), Benzoyl- (X) und Dibenzoylverbindung (XI) charakterisiert



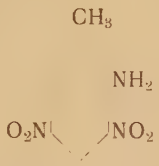
[1]) A. 217 254 [1883].

Mit Dimethylsulfat wurde der Methyläther des 3, 5-Dinitro-2-hydroxylaminotoluols



dargestellt[1]).

Eine unerwartete Beobachtung machte ich beim Zusammenbringen des Hydroxylamins mit Ammoniak und Anilin. Während Borsche beim Kochen von β-2, 4-Dinitrophenyl-hydroxylamin mit ammoniakalischer Ammoniumazetatlösung ein Ammoniumsalz des Hydroxylamins erhielt[2]), erhielt ich aus 2-Hydroxylamino-3, 5-dinitrotoluol mit Ammoniak, genau nach der Vorschrift von Borsche verfahrend, 3, 5-Dinitro-o-toluidin:



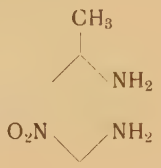
Diese Reaktion könnte auf einfachem Austausch von NHOH gegen NH_2 beruhen. Jedoch erhielt ich beim Zusammenbringen des Hydroxylamins mit Anilin ebenfalls Dinitro-o-toluidin - Borsche erhielt bei dem analogen Versuch aus Dinitrophenylhydroxylamin eine Anilinverbindung[2]) - und auch eine Lösung des Hydroxylamins mit verdünnter Natronlauge scheidet nach einiger Zeit Dinitro-o-toluidin aus. Es scheint sich also bei dieser überraschenden Umwandlung um einen Fall gleichzeitiger Oxydation und Reduktion zu handeln, den man durch folgende summarische Gleichung wiedergeben kann:

$$2\,C_7H_5(NO_2)_2\cdot NHOH \quad C_7H_5(NO_2)_2\cdot NH_2 + C_7H_5(NO_2)_2\cdot N(OH)_2$$

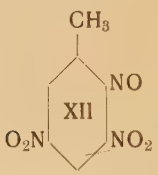
Allerdings gelang es mir nicht, die Nitrosoverbindung aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, obgleich sie beständig

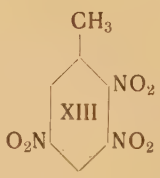
[1]) Borsche, B. 56 [1499] [1923]. [2]) B. 56 [1497] [1923].

ist und durch direkte Oxydation des Hydroxylamins glatt erhalten werden konnte. Sie könnte sich aber im Verlauf der Reaktion weiter verändert und auf diese Weise der Untersuchung entzogen haben. Die weitergehende Reduktion des Hydroxylamins mit Schwefelammonium führte erwartungsgemäß zum 5-Nitro-2, 3-toluylendiamin:

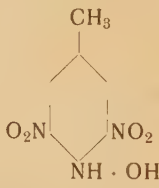


Mit Chromsäure[1]) ließ sich das Hydroxylamin glatt zum 2-Nitroso-3,5-dinitrotoluol (XII), mit rauchender Salpetersäure[1]) zum 2, 3, 5-Trinitrotoluol (XIII) oxydieren, das bereits von Körner und Contardi im Jahre 1916 auf anderem Wege dargestellt wurde.





II. β-3, 5-Dinitro-p-tolylhydroxylamin,

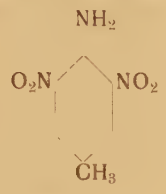


Zu diesem Hydroxylamin gelangte ich vom 3,5-Dinitro-p-kresol (erhalten durch Nitrieren von p-Kresol nach der Vorschrift von Locatelli[2]) bezw. seinem Methyläther. Letzteren gewinnt man am einfachsten mit Diazomethan. Bei

[1]) B. 56 1497 [1923]. [2]) Dissertation Göttingen 1903, S. 38.

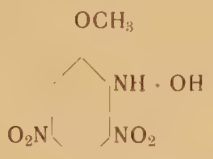
der Methylierung über das Silbersalz[1]) erhielt ich schwankende und sehr viel geringere Ausbeuten.

Das Hydroxylamin konnte durch Umfällen in prachtvollen gelben Kristallen erhalten werden, die sich jedoch beim Aufbewahren schon nach kurzer Zeit unter Dunkelfärbung zersetzten. Zu seiner Charakterisierung erwies sich die Dibenzoylverbindung besonders geeignet. Beim Kochen mit wäßrigem Ammoniak wurde es wie das Isomere fast sofort in das alkaliunlösliche Dinitro-p-Toluidin

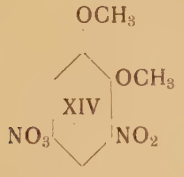


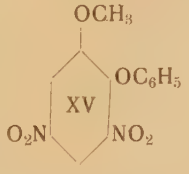
übergeführt.

III. 2-Hydroxylamino-3,5-dinitro-anisol,



Nach der Vorschrift von Quast[2]) wurde Guajacol zu Dinitroguajacol nitriert, dieses durch Umsetzung mit Toluolsulfochlorid in 3,5-Dinitro-2-chloranisol verwandelt[2]) und aus letzterem durch Umsetzung mit Natriummethylat bezw. Natriumphenolat Dinitrobrenzkatechindimethyläther (XIV) und Dinitrobrenzkatechinmethylphenyläther (XV) bereitet:

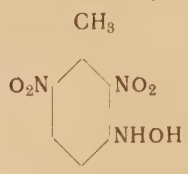




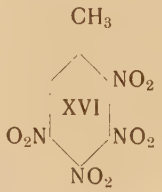
[1]) Städel, A. 217 [170] [1883]. [2]) Diss. Göttingen 1917, S. 14

Weder aus dem einen noch aus dem andern habe ich jedoch das gesuchte Hydroxylamino-dinitro-anisol nach dem üblichen Verfahren in reiner Form erhalten können.

IV. β-2, 4, 6-Trinitro-m-tolyl-hydroxylamin,

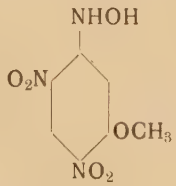


m-Kresolmethyläther wurde nach Blanksma[1]) mit rauchender Salpetersäure nitriert zum Trinitro-m-kresolmethyläther. Er gab bereits nach $^1/_4$-stündigem Kochen mit alkoholischer Hydroxylaminlösung 3-Hydroxylamino-2, 4, 6-trinitrotoluol in leuchtend gelben Kristallen, die wochenlang ohne merkbare Zersetzung aufbewahrt werden konnten. Charakterisiert wurde das Hydroxylamin durch die Acetylverbindung. Ferner wurde es in glatter Weise durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure in das bisher noch nicht bekannte 2, 3, 4, 6-Tetranitrotoluol (XVI) übergeführt.



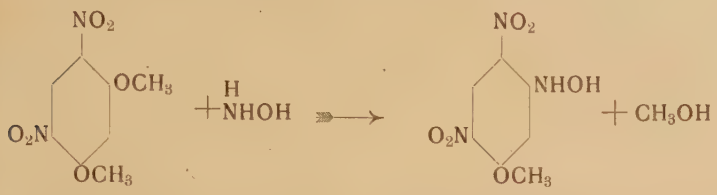
Versuche zur Darstellung von Dihydroxylaminobenzolen.

V. β-4, 6-Dinitro-3-methoxyphenylhydroxylamin,



[1]) C. 1903 I 78.

Dihydroxylamino-dinitrobenzole mußten zugänglich sein, wenn es gelang, in den Äthern des 4, 6-Dinitroresorcins beide · OR gegen den Hydroxylaminrest auszutauschen. Ich habe dahin zielende Versuche zunächst mit 4,6-Dinitro-resorcin-dimethyläther angestellt. In ihm ließen sich aber nicht beide OCH_3-Gruppen durch NHOH ersetzen, sondern die Reaktion verlief lediglich folgendermaßen:



selbst bei Anwendung eines großen Überschusses an Hydroxylamin. Das β-4, 6-Dinitro-3-methoxyphenyl-hydroxylamin ließ sich schön kristallin erhalten und war wochenlang unverändert haltbar. Charakterisiert wurde es durch die Benzoylverbindung und den Methyläther. Gegen Ammoniak und Anilin verhielt es sich wider Erwarten normal, d. h. so, wie 2,4-Dinitrophenyl-hydroxylamin[1]). Denn beim Aufkochen des Hydroxylamins mit ammoniakalischer Ammoniumazetatlösung erhielt ich ein Ammoniumsalz folgender Zusammensetzung:

$$C_7H_6O_6N_3 \cdot NH_4,\ C_7H_7O_6N_3,$$

mit Anilin eine Anilinverbindung von der Zusammensetzung

$$C_7H_7O_6N_3 \cdot C_6H_5NH_2.$$

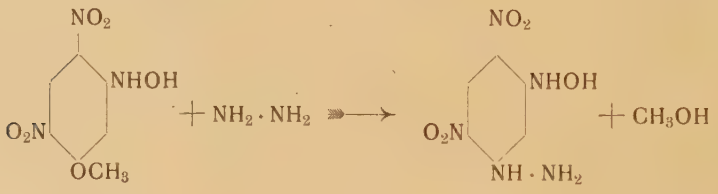
Diese Anilinverbindung erwies sich jedoch als wenig beständig. Im Exsikkator verwandelte sie sich unter Abspaltung von Anilin langsam in das gelbe Hydroxylamin zurück. Ich fand diese Erscheinung noch ausgeprägter an dem weiter unten zu beschreibenden β-4, 6-Dinitro-3-phenoxy-hydroxylamin. Mit Hydrazinhydrat gab 2, 4-Dinitro-5-

[1]) Borsche, B. 56 1497 (1923).

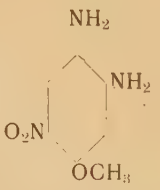
hydroxylamino-anisol in der Kälte eine Hydrazinverbindung von der Zusammensetzung:

$$C_7H_7O_6N_3,\ N_2H_7$$

dunkelviolette Kristallnadeln vom Schmp. 170°. Wurde dagegen mit Hydrazinhydrat einige Minuten aufgekocht, so schieden sich braune Nädelchen ab, die nach wiederholtem Umkristallisieren bei 214° explosionsartig verpufften und sich als identisch erwiesen mit einem aus 4, 6-Dinitro-3-phenoxy-phenylhydroxylamin dargestellten Präparat. Die Methoxylgruppe war durch Hydrazin ersetzt worden und ein Hydrazino-phenylhydroxylamin entstanden:



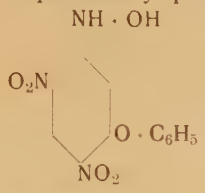
Die Reduktion des Hydroxylamins mit Schwefelammonium führte erwartungsgemäß zum 1, 2-Diamino-4-nitro-5-methoxybenzol:



Mit Chromsäure oxydiert, lieferte das Hydroxylamin glatt die Nitrosoverbindung (XVII), ebenso glatt verlief die Oxydation mit rauchender Salpetersäure zum 2, 4, 5-Trinitroanisol (XVIII), das bereits 1912 in der Literatur erwähnt wird[1]).

[1]) Vermeulen, C. 1912 I 724.

VI. β-4,6-Dinitro-3-phenoxy-phenylhydroxylamin,



Als Grundlage für weitere und diesmal erfolgreiche Versuche zur Gewinnung von Dihydroxylamino-dinitrobenzol diente mir der bisher unbekannte Diphenyläther des 4,6-Dinitroresorcins.

Bei seiner Umsetzung mit 2 Mol Hydroxylamin wurde nämlich neben viel β-4,6-Dinitro-3-phenoxy-phenyl-hydroxylamin das gesuchte Dihydroxylamin, allerdings nur in sehr geringer Menge, gebildet. Nähere Angaben darüber folgen weiter unten. Ich möchte zunächst noch etwas bei den Umsetzungen des 5-Hydroxylamino-2,4-dinitrodiphenyläthers verweilen. Er ließ sich in schönen gelben Nadeln erhalten, die wochenlang unverändert aufbewahrt werden konnten. Überließ ich sie aber in den Mutterlaugen einige Zeit sich selbst, so verwandelten sie sich allmählich in leuchtend rote Kristalle, die durch Umfällen wieder in die gelbe Form übergeführt werden konnten.

Das Hydroxylamin wurde charakterisiert durch seine Acetylverbindung. In verdünntem Ammoniak löste es sich in der Wärme mit dunkelbrauner Farbe. Aus der Lösung schied sich eine schön kristallisierte Ammoniumverbindung ab, die aber beim Liegen an der Luft unter Rückbildung des freien Hydroxylamins schnell wieder zerfiel.

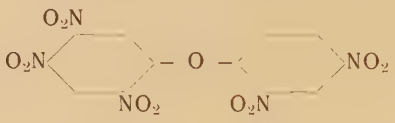
Ähnlich, wenn auch nicht ganz so zersetzlich zeigte sich

die Hydrazinverbindung, die sich beim Zusammengeben von Hydroxylamin und Hydrazinhydrat in der Kälte bildet. Sie konnte analysiert werden und hatte, wie erwartet, die Zusammensetzung:

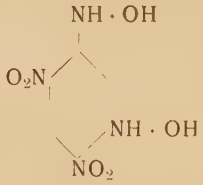
$$C_{12}H_9O_6N_3,\ N_2H_7$$

Durch Kochen mit Hydrazinhydrat wurde auch bei diesem Hydroxylamin die Phenoxygruppe durch den Hydrazinrest ersetzt. Es entstand das schon erwähnte β-4,6-Dinitro-3-hydrazino-phenylhydroxylamin.

Durch rauchende Salpetersäure wurde, wie vorauszusehen war, nicht nur · NHOH zu NO_2 oxydiert, sondern auch der nicht substituierte Benzolkern nitriert. Es entstand der 2, 4-Dinitro-phenyläther des 2, 4, 5-Trinitrophenols:



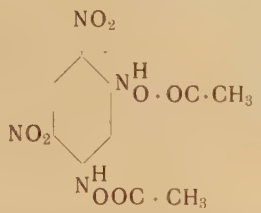
VII. β, β-[4, 6-Dinitro-phenylen]-dihydroxylamin,



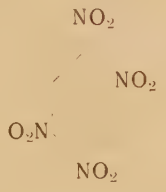
Erhitzt man den Hydroxylamino-dinitro-phenyläther erneut einige Stunden mit alkoholischer Hydroxylaminlösung, so verwandelt er sich in befriedigendem Umfange in das gesuchte β, β-[4, 6-Dinitro-phenylen]-dihydroxylamin. Es bildet schöne gelbbraune nadelförmige Kristalle und zeigt im allgemeinen ähnliche Eigenschaften wie das β-4, 6-Dinitro-3-phenoxy-phenyl-hydroxylamin (gute Haltbarkeit, Auftreten in zwei durch Kristallform und Farbe durchaus verschiedenen Formen, die aber beide in trocknem Zustand für sich beständig sind, während unter Lösungsmitteln die gelbe

allmählich in die rote Form übergeht, dagegen die rote Form beim Ausfallen wieder die gelbe ergibt).

Mit Essigsäureanhydrid liefert es eine Diacetylverbindung:

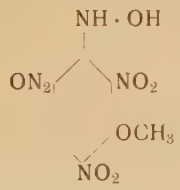


Durch Salpetersäure wird es zu dem bisher noch nicht bekannten 1, 2, 4, 5-Tetranitrobenzol



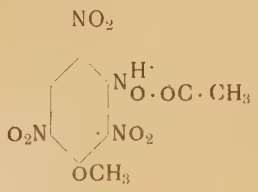
oxydiert.

VIII. β-2, 4, 6-Trinitro-3-methoxy-phenyl-hydroxylamin,



Zur Darstellung des 2, 4, 6-Trinitro-3-methoxy-phenyl-hxdroxylamins bezw. des β, β-[2, 4, 6-Trinitro-phenylen]-dihydroxylamins aus Styphninsäuredimethyläther habe ich nur noch einige vorläufige Versuche unternommen. Styphninsäuredimethyläther wird nach meinen Erfahrungen am einfachsten durch Methylieren von Styphninsäure mit Diazomethan bereitet. Seine Umsetzung mit Hydroxylamin ist schwierig zu regulieren. Man bekommt auch bei vorsich-

tigem Arbeiten einen stark verharzten Rückstand, aus dem ich bisher nur 3-Hydroxylamino-2, 4, 6-trinitro-anisol in Form seiner Acetylverbindung



isolieren konnte.

Schließlich habe ich noch die Darstellung des 2, 4-Dinitro-1-hydroxylamino-naphtalins sowohl aus dem entsprechenden Methyl- als auch aus dem entsprechenden Phenyläther versucht. Dabei habe ich jedoch keine kristallinen oder analysenreinen Substanzen erhalten, auch scheiterten alle meine Versuche, in den Rohprodukten durch ein reines kristallisiertes Derivat die Gegenwart von Dinitrohydroxylaminonaphtalin nachzuweisen.

Beschreibung der Versuche.

I. β-3, 5-Dinitro-o-tolyl-hydroxylamin.

2-Chlor-3, 5-dinitrotoluol[1]).

19 g p-Toluolsulfochlorid löst man in 30 g frisch destilliertem Diäthylanilin, gibt dazu 20 g Dinitro-o-kresol und erhitzt 4 Stunden auf dem Wasserbad auf 85°. Darauf scheidet man durch Zusatz von verd. Salzsäure das Reaktionsprodukt aus und saugt ab. Der Rückstand wird mit Äther ausgeschüttelt. Dabei hinterbleiben 19,5 g Toluolsulfosäureester (Schmp. 165°) des Dinitro-o-kresols als ätherunlösliches Kristallpulver. Das nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene rohe Dinitrochlortoluol wird mit konz. H_2SO_4 kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Dann gießt man die schwefelsaure Lösung auf Eis, nimmt mit Äther auf, entfernt durch Schütteln mit verdünnter Lauge die letzten Teile des Dinitrokresols und kristallisiert aus Alkohol um. Schmp. 62°. Ausbeute 5 g (während Ullmann umgekehrt als Ausbeute 16 g Dinitrochlortoluol und 6 g Dinitro-o-kresol-toluolsulfosäureester angibt).

3, 5-Dinitrotolyl-2-phenyläther.

Man löst 0,58 g Natrium in 12 g Phenol und gibt dazu 5,4 g Dinitrochlortoluol, gelöst in 15 g Phenol. Man erhitzt 8 Std. auf dem Wasserbad, darauf treibt man das Phenol mit Wasserdampf ab und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Gelbe, stark glänzende Kristallnadeln, Schmp. 108,5°. Ausbeute 5,5 g = 79% der Theorie.

0,0657 g Subst.: 0,1375 g CO_2, 0,0221 g H_2O

$C_{13}H_{10}O_5N_2$ Ber. C 56,92 H 3,68

Gef. C 57,09 H 3,76

---

[1]) Ullmann B. 44, 3735 [1911], Fiedler, Diss. Göttingen 1912, S. 27.

p-Toluolsulfosäureester des Dinitro-o-kresols + Natriumphenolat.

Da bei Darstellung des Dinitrochlortoluols in der Hauptsache der Toluolsulfosäureester des Dinitrokresols entsteht, versuchte ich, daraus durch Umsetzung mit Natriumphenolat den Dinitrotolylphenyläther zu erhalten: Ich löste 0,58 g Na in 12,5 g Phenol und gab dazu 8,8 g Dinitro-o-kresol-toluolsulfonester in 15 g Phenol, erhitzte 8 Std. auf dem Wasserbad, wobei sich die breiige Masse ziegelrot färbte, trieb dann das Phenol mit Wasserdampf ab und kristallisierte den Rückstand aus Alkohol um. Wie die Analyse zeigte, hatte sich aber kein Phenyldinitrotoluyläther, sondern Toluolsulfosäurephenylester (derbe, weiße Kristalle, Schmp. 93°) gebildet.

0,0532 g Subst.: 0,1222 g CO_2, 0,0236 g H_2O

$C_{13}H_{12}O_3S$ Ber. C 62,90 H 4,88

Gef. C 62,67 H 4,96

β-3,5-Dinitro-o-tolylhydroxylamin.

Man löst 0,8 g Hydroxylaminchlorhydrat in 20 ccm heißem absol. Alkohol, gibt dazu 0,26 g Natrium in 10 ccm Alkohol (äquimolekulare Mengen, geringer Überschuß an Hydroxylamin gegenüber dem Phenyläther), gießt das Ganze zu einer Lösung von 2,8 g Dinitrotolylphenyläther in 20 ccm abs. Alkohol und erhitzt 6 Stunden am Rückflußkühler. Die tiefbraune Lösung wird nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Kochsalz abgesaugt und in flacher Porzellanschale bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne eingedunstet. (Starker Phenolgeruch!) Die violett glänzenden Kristallkrusten werden mit Benzol ausgewaschen, ohne daß die zähe Reaktionsmasse ihren harzigen Charakter verliert. Deshalb wird das Rohprodukt gleich weiter auf die Acetylverbindung (siehe unten) verarbeitet.

Besser gestaltet sich die Darstellung des Hydroxylamins aus dem entsprechenden Methyläther: 10 g Dinitrotolylmethyläther werden wie vorher mit 3,6 g $NH_2OH \cdot HCl$ und

1,2 g Natrium umgesetzt. Nach 5stündigem Erhitzen wird abgesaugt und eingedunstet. Die zurückbleibenden braunen Krusten werden wiederholt mit kaltem Benzol digeriert und dann auf Ton getrocknet. Schmp. (rasches Erhitzen) 107° unter starker Zersetzung. Ausbeute 5,5 g.

Für alle weiteren Umsetzungen wird dieses Rohprodukt verwendet. Es ist leicht löslich in verd. NaOH mit dunkelbrauner Farbe, durch verd. H_2SO_4 fällt es wieder in gelben Flocken aus. Schmp. nach dem Umfällen 110° (Zersetzung). Nach einmaligem Aufkochen mit Benzol, Absaugen und Trocknen auf Ton zeigt das Hydroxylamin ebenfalls den Schmp. 110° (Zersetzung). Beim Aufbewahren erleidet es allmähliche Zersetzung.

0,0947 g Sbst.: 0,1370 g CO_2, 0,0314 g H_2O
$C_7H_7O_5N_3$ Ber. C 39,43 H 3,31
Gef. C 39,46 H 3,71.

Acetyl-β-3,5-dinitro-o-tolyl-hydroxylamin.

1 g des Hydroxylamins (Rohprodukt) wird mit einigen ccm Essigsäureanhydrid zur Lösung erwärmt, dann läßt man 1 Tag stehen. Es scheiden sich braune Kristalle ab; nach dem Absaugen löst man in siedendem Aceton, versetzt mit dem gleichen Volumen Alkohol und engt zur Hälfte ein. Man erhält so braune Kristallnädelchen, Schmp. 214°.

0,0872 g Sbst.: 0,1349 g CO_2, 0,0274 g H_2O
$C_9H_9O_6N_3$ Ber. C 42,35 H 3,56
Gef. C 42,20 H 3,52.

Benzoyl-β-3,5-dinitro-o-tolyl-hydroxylamin.

Man löst 1 g des Hydroxylamins in 10 ccm Pyridin und setzt tropfenweise 0,7 g Benzoylchlorid hinzu. Nach 8 Stunden gießt man in 100 ccm 10%ige Essigsäure ein; dabei scheidet sich die Benzoylverbindung als zähes Öl ab. Aus wenig siedendem Alkohol erhält man braune, derbe Kristalle, Schmp. 121,5°.

0,0630 g Sbst.: 0,1218 g CO_2, 0,0200 g H_2O
$C_{14}H_{11}O_6N_3$ Ber. C 52,99 H 3,50
Gef. C 52,74 H 3,55.

Dibenzoylverbindung des β-3,5-Dinitro-o-tolyl-hydroxylamins.

1 g Hydroxylamin wird in 10 ccm Pyridin mit 1,4 g Benzoylchlorid umgesetzt. Aus Alkohol scheidet sich die Dibenzoylverbindung in harten hellbraunen Kristallkörnern ab. Schm. 178°.

0,0696 g Sbst.: 6,15 ccm N (17°, 750 mm)
$C_{21}H_{15}O_7N_3$ Ber. N 9,98
Gef. N 10,26.

β-3,5-Dinitro-o-tolyl-hydroxylamin-methyläther.

1 g Hydroxylamin in 50 ccm 1 n-Natronlauge wird mit 1,5 g Dimethylsulfat längere Zeit kräftig geschüttelt. Die dunkelrotbraune Lösung scheidet dabei in geringer Menge 3,5-Dinitro-o-toluidin ab, das scharf abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkristallisiert den Schmp. 213° zeigt (braune Kristallnädelchen, deren Mischschmelzpunkt mit einem Kontrollpräparat ebenfalls bei 213° liegt).

In dem alkalischen Filtrat entsteht mit verdünnter Schwefelsäure eine braune Fällung des Methyläthers, die aus Methylalkohol durch vorsichtige Zugabe von Wasser in stark glänzenden braunen glimmerartigen Blättchen vom Schmp. 85° erhalten wird.

0,0518 g Sbst.: 8,25 ccm N (15°, 756 mm)
$C_8H_9O_5N_3$ Ber. N 18,51
Gef. N 18,78.

3,5-Dinitro-o-toluidin.

1 g des Hydroxylamins wurde mit 30 ccm ammoniakalischer Ammoniumacetatlösung aufgekocht und heiß filtriert. Der braune, in Ammoniak unlösliche Filterrückstand wurde

nochmals mit NH_3-Lösung ausgekocht und aus Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt so braune Kriställchen vom Schmp. 214°. Wie die Analyse (I) ergab, war keine Ammoniumverbindung entstanden, sondern Dinitro-o-toluidin.

Noch einfacher erhält man das Toluidin durch kurzes Aufkochen des Hydroxylamins mit NH_3-Lösung. Ausbeute aus 1 g Hydroxylamin: ca. 0,5 g Dinitrotoluidin vom Schmp. 214°. Das Filtrat gibt mit verd. H_2SO_4 eine braune Fällung, Schmp. 80° (beginnende Zersetzung). Beim nochmaligen Aufkochen mit NH_3-Lösung verschmiert der Rest.

0,3 g des so erhaltenen Toluidins lassen sich durch einige Minuten langes Kochen mit 15 ccm Schwefelammoniumlösung unter allmählicher Rotfärbung in das Diamin, Schmp. 171° (s. weiter unten) überführen.

Auch beim Behandeln mit Anilin bildet sich keine Anilinverbindung, sondern das Hydroxylamin wird zum Toluidin reduziert:

1 g des Hydroxylamins wird mit 45 ccm Äther und 1 g Anilin versetzt, die Hälfte des Äthers abdestilliert und dann bis zum völligen Verdunsten des Äthers stehen gelassen. Der Rückstand wird mit Äther ausgewaschen und aus Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen Anilin umkristallisiert. Man erhält so dunkelviolette, glänzende Kristallnadeln vom Schmp. 213°, deren Misschmelzpunkt mit dem oben dargestellten Toluidin keine Erniedrigung zeigt, wie auch die Analyse (II) auf Dinitro-o-toluidin hinweist.

I. 0,0680 g Sbst.: 12,75 ccm N (22°, 740 mm)
II. 0,0866 g Sbst.: 0,1360 g CO_2, 0,0308 g H_2O

$C_7H_7O_4N_3$ Ber. C 42,64 H 3,58 N 21,32
Gef. C 42,84 H 3,98 N 21,12.

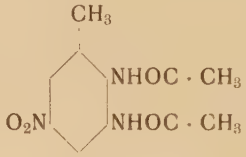
5-Nitro-2,3-toluylendiamin.

0,5 g Hydroxylamin werden mit 15 ccm wäßrigem Ammoniak erwärmt; sie lösen sich zunächst mit dunkelbrauner Farbe, dann scheidet sich ein Kristallbrei ab (Bildung des

Toluidins). Nun wird mit 10 ccm Schwefelammoniumlösung aufgekocht; dabei schlägt die Farbe in Rot um, es werden Schwefel und Reaktionsprodukt abgeschieden. Man läßt $^1/_2$ Tag stehen, dann saugt man ab, löst den Rückstand zur Entfernung des Schwefels in kochender Salzsäure, saugt ab und fällt das Filtrat mit verd. NH_3-Lösung. Aus heißem Wasser kristallisiert der Niederschlag in feinen, roten Kristallbüscheln, leicht löslich in Alkohol, Schmp. 175°, übereinstimmend mit dem eines nach den Angaben der Literatur dargestellten Präparates, obgleich für dieses der Schmp. 185° angegeben wird[1]).

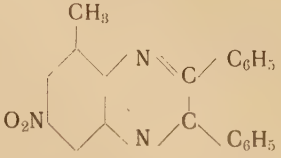
0,0738 g Sbst.: 0,1357 g CO_2, 0,0351 g H_2O
$C_7H_9O_2N_3$ Ber. C 50,29 H 5,43
Gef. C 50,16 H 5,32

Zur sicheren Identifizierung habe ich außerdem noch die Diacetylverbindung



dargestellt durch Erwärmen des Diamins mit Essigsäureanhydrid anf dem Wasserbad; aus Alkohol prächtige gelbe Nadeln, Schmp. 236° (Literaturangabe: Schmp. 234°)[2]).

Ferner habe ich es durch Kochen mit der molekularen Menge Benzil in alkoholischer Lösung in das Chinoxalin



verwandelt; aus Alkohol gelbe Kristalle, Schmp. 193°.

[1]) Kym u. Ringer, B. 48 1674 [1915].
[2]) B. 48. 1674 [1915].

0,0449 g Sbst.: 0,1210 g CO_2, 0,0185 g H_2O
$C_{21}H_{15}O_2N_3$ Ber. C 73,87 H 4,43
Gef. C 73,52 H 4,61.

2-Nitroso-3,5-dinitrotoluol.

Man löst 1 g des Hydroxylamins in 10 ccm Eisessig und versetzt es bei Zimmertemperatur mit 0,31 g CrO_3, das man in einigen Tropfen Wasser gelöst hat. Die Nitrosoverbindung fällt alsbald in gelben, stark glänzenden Kristallblättchen aus, die man nach $^1/_2$ Stunde absaugt. Man kristallisiert um durch Lösen in siedendem Eisessig und vorsichtiges Versetzen mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Gelbe Kristallblättchen, Schmp. 133° unter Grünfärbung und teilweiser Zersetzung.

0,0836 g Sbst.: 0,1219 g CO_2, 0,0210 g H_2O
$C_7H_5O_5N_3$ Ber. C 39,81 H 2,39
Gef. C 39,78 H 2,81.

2,3,5-Trinitrotoluol[1]).

1 g des Hydroxylamins wird in 5 ccm rauchende HNO_3 eingetragen, auf dem Wasserbad 3 Std. schwach erhitzt und nach dem Erkalten in 50 ccm Eiswasser gegossen. Es scheidet sich ein gelbes, alsbald kristallin erstarrendes Öl ab, das scharf abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Es wird durch Lösen in siedendem Alkohol und Versetzen mit Wasser bis zur beginnenden Trübung wiederholt umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 97°.

0,0632 g Sbst.: 0,0860 g CO_2, 0,0128 g H_2O
$C_7H_5O_6N_3$ Ber. C 37,00, H 2,22
Gef. C 37,12, H 2,27.

II. β-3, 5-Dinitro-p-tolyl-hydroxylamin.

3,5-Dinitrokresol-4-methyläther.

Man löst 11 ccm Nitrosomethylurethan in 150 ccm Äther in einem geräumigen Kolben mit absteigendem Kühler

[1]) Körner u. Contardi, C. 1916 I 1019.

und Tropftrichter. Man erhitzt zum Sieden, dann läßt man rasch 20 ccm einer 25%igen methylalkoholischen Kalilauge hinzutropfen, wodurch sich die ätherische Lösung von selbst im Sieden erhält. Das entstehende Diazomethan destilliert man direkt in eine Vorlage, in der man 10 g Dinitro-p-kresol[1]) in 100 ccm Äther gelöst hat. Dabei taucht der Vorstoß des Kühlers in den Äther. Unter kräftiger N_2-Entwickelung beginnt der Dinitro-p-kresolmethyläther allmählich in derben hellgelben Kristallnadeln auszufallen. Man destilliert, bis die Lösung im Kolben nahezu farblos geworden ist. Nach dem Abdestillieren des Äthers aus der Vorlage bleibt das Reaktionsprodukt fast analysenrein in weißen Kristallblättchen zurück. Schmp. 122° (Literaturangabe 123°)[2]), Ausbeute quantitativ.

β-3,5-Dinitro-p-tolyl-hydroxylamin.

Man löst 3,6 g Hydroxylaminchlorhydrat in 60 ccm absol. Alkohol, gibt dazu 1,2 g Natrium in 30 ccm Alkohol und dann 10 g Dinitro-p-kresolmethyläther in 70 ccm Alkohol. Die Lösung wird beim Kochen braungelb. Nach 5stündigem Erhitzen saugt man heiß vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und läßt in flacher Porzellanschale bei einer Temperatur von 25—30° eindunsten. Schon beim Erkalten scheiden sich lange, goldgelbe Nadeln (zum Teil Ausgangsmaterial) ab; nach dem vollständigen Eindunsten ist der Boden mit einer braunen Kristallkruste bedeckt. Sie wird bei Zimmertemperatur dreimal mit je 30 ccm Benzol ausgezogen. (Aus dem benzolunlöslichen Rückstand erhält man durch Umkristallisieren aus Alkohol Dinitro-p-kresolnatrium.) Aus den vereinigten Benzollösungen fällt neben Ausgangsmaterial durch Zusatz von Ligroin das Hydroxylamin in etwa 10% Ausbeute in gelben glänzenden Blättchen aus. Beide werden mit verdünnter kalter Natronlauge ge-

[1]) Dargestellt nach Locatelli, Diss. Göttignen 1903, S. 38.
[2]) Städel, A. 217 170 [1883].

trennt. Beim Abfiltrieren bleibt der Methyläther auf dem Filter zurück und kann durch Umfällen aus Benzol mit Ligroin leicht rein (Schmp. 122°) erhalten werden. Aus dem alkalischen Filtrat fällt durch verd. Schwefelsäure das Hydroxylamin aus, das durch Umfällen aus Benzol mit Ligroin ebenfalls analysenrein erhalten wird.

Goldgelbe, schillernde Blättchen, die sich beim Aufbewahren nach einigen Tagen unter Braunfärbung zersetzen. Schmp. 87° (Zersetzung).

0,0930 g Sbst.: 0,1342 g CO_2, 0,0306 g H_2O.
0,0664 g Sbst.: 11,20 ccm N (19°,762 mm).

$C_7H_7O_5N_3$	Ber. C 39,43	H 3,31	N 19,72
	Gef. C 39,37	H 3,68	N 19,78.

Das Hydroxylamin ist sehr leicht löslich in Benzol. Von verdünnter Natronlauge wird es mit tiefdunkelblauer, sofort über dunkelgrün in dunkelrotbraun übergehender Farbe gelöst, die sich allmählich zu gelbbraun aufhellt. Bei vorsichtigem Zusatz von verd. Schwefelsäure tritt Dunkelblaufärbung ein, die über braun in hellgelb übergeht. Dann scheidet sich das Hydroxylamin in gelben Kristallblättchen ab.

Mit verdünnter Ammoniaklösung zeigt das Hydroxylamin dunkelblaue Färbung, die über grün in gelbbraun übergeht. Beim Kochen erhält man fast sofort das alkaliunlösliche Dinitro-p-toluidin in feinen gelben Nädelchen. Schmp. 168°. Beim Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure wird das Hydroxylamin größtenteils zerstört. 3, 4, 5-Trinitro-toluol[1]) habe ich dabei nicht in reinem Zustande abscheiden können.

Dibenzoylverbindung des β-3, 5-Dinitro-p-tolyl-hydroxylamins.

1 g des Hydroxylamins in 10 ccm Pyridin wird mit 1,4 g Benzoylchlorid umgesetzt. Nach 6-stündigem Stehen erfolgt durch Zugabe von verd. Essigsäure eine ölige Ab-

[1]) Körner und Contardi, C. 1915 I 731.

scheidung, die fast sofort fest wird. Aus Alkohol hellgelbe säulenartige Kristalle, Schmp. unscharf ab 138°. Da die Substanz auch nach 3maligem Umkristallisieren noch nicht einheitlich ist, wird nochmals mit überschüssigem Benzoylchlorid angesetzt. Nunmehr aus Alkohol weiße, körnige Kristalle, Schmp. 175,5°.

0,0706 g Sbst.: 6,10 ccm N (20°, 761 mm)

$C_{21}H_{15}O_7N_3$ Ber. N 9,98

Gef. N 10,08.

III. 2-Hydroxylamino-3, 5-dinitroanisol.

3, 5-Dinitrobrenzkatachindimethyläther.

0,58 g Natrium werden in 15 ccm Methylalkohol gelöst und zu einer Lösung von 5,8 g Dinitrochloranisol[1]) in 60 ccm absol. Alkohol gefügt. Die Lösung färbt sich dabei tiefrot. Man kocht eine Stunde auf dem Wasserbad (Dunkelbraunfärbung), und saugt dann rasch heiß ab. Aus dem Filtrat kristallisiert der Methyläther beim Erkalten aus. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man fast weiße Kristallnädelchen, Schmp. 99°[2]). Ausbeute 4 g = 69% der Theorie.

0,0841 g Sbst.: 0,1294 g CO_2, 0,0251 g H_2O

$C_8H_8O_6N_2$ Ber. C 42,10 H 3,54

Gef. C 41,98 H 3,34.

3, 5-Dinitro-brenzkatachin-1-methyl-2-phenyläther.

Man löst 0,69 g Natrium in 15 g Phenol, gibt dazu 7 g 3, 5-Dinitro-2-chloranisol in 15 g Phenol und erhitzt 8 Stunden auf dem Wasserbad. Darauf treibt man das Phenol mit Wasserdampf ab und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um: Weiße derbe Kristallnadeln, Schmp. 123°. Ausbeute 5,5 g = 63% der Theorie.

0,1150 g Sbst.: 0,2263 g CO_2, 0,0359 g H_2O

$C_{13}H_{10}O_6N_2$ Ber. C 53,78 H 3,47

Gef. C 53,68 H 3,49.

---

[1]) Dargestellt nach Quast, Diss. Göttingen S. 14 ff.

[2]) Blanksma, der den Stoff aus 2, 3, 5-Trinitro-anisol und Natriummethylat gewann, gibt als seinen Schmp. 101° an [C. 1904 II 205].

Versuche zur Darstellung von 2-Hydroxylamino-3, 5-dinitroanisol.

2,9 g des Phenyläthers in 40 ccm Alkohol wurden mit 0,8 g Hydroxylaminchlorhydrat in 20 ccm Alkohol und 0,26 g Natrium in 10 ccm Alkohol umgesetzt. Die Lösung färbte sich beim Kochen tiefbraun. Nach 3-stündigem Erhitzen saugte ich vom Kochsalz ab und ließ das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten. Ich erhielt so einen schwarzen schmierigen Rückstand, aus dem sich durch Umkristallisieren kein einheitlicher, reiner Stoff isolieren ließ. Ich kochte ihn deshalb mit wäßrigem Ammoniak auf. Dann saugte ich ab und kristallisierte den Rückstand wiederholt aus Alkohol um. So erhielt ich braune Kristallnadeln vom Schmp. 177°, die sich durch Verbrennung als 2-Amino-3, 5-dinitroanisol erwiesen.

Entsprechend wurden 2,3 g des Methyläthers umgesetzt. Nach 7-stündigem Kochen wurde die dunkelbraune Lösung abgesaugt und eingedunstet. Darauf zog ich wiederholt mit Benzol in der Kälte aus und trocknete anschließend den Rückstand auf Ton. Der braune pulverförmige Rückstand schmolz unscharf ab 155° unter schwacher Zersetzung. Er gab beim Aufarbeiten ebenfalls kein reines Hydroxylamin, beim Aufkochen mit Ammoniaklösung nur Amin (aus Alkohol braungelbe, spitze Kristallnadeln, Schmp. 177°), während sich aus dem alkalischen Filtrat kein gut definierter Stoff mehr gewinnen ließ.

0,0628 g Sbst.: 0,0911 g CO_2, 0,0207 g H_2O.
0,0804 g Sbst.: 13,95 ccm N (18°, 731 mm)
$C_7H_7O_5N_3$ (2-Amino-3, 5-dinitroanisol)[1])

Ber.	C 39,43	H 3,31	N 19,72
Gef.	C 39,57	H 3,69	N 19,58.

[1]) Blanksma, C. 1904 II 205: Schmp. 174°.
Meldola und Hay, C. 1907 II 1501: Schmp. 181°.

IV. β-2, 4, 6-Trinitro-m-tolyl-hydroxylamin.

Trinitro-m-kresolmethyläther[1]).

20 g m-Kresolmethyläther (Kp. 177°) werden unter Kühlung, sodaß die Temperatur 10° nicht übersteigt, tropfenweise in 80 ccm rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) eingetragen. Man läßt über Nacht stehen, setzt dann 1 Stunde auf das siedende Wasserbad, gießt nach dem Erkalten auf Eis und saugt nach dem Festwerden ab. Das aus Methylalkohol umkristallisierte Produkt wird abermals mit 80 ccm HNO_3 (1,52) 1 Stunde auf das Wasserbad gesetzt; man erhält jetzt bereits beim Eingießen in Eiswasser rein weiße Kristalle vom nahezu richtigen Schmelzpunkt. Aus Methylalkohol weißglänzende Kristallschuppen Schmp. 92°. Ausbeute 15 g = 35% der Theorie.

0,0965 g Sbst.: 13,90 ccm N (21°, 747 mm)

$C_8H_7O_7N_3$ Ber. N 16,35

Gef. N 16,44.

β-2, 4, 6-Trinitro-m-tolyl-hydroxylamin.

7,8 g Trinitro-m-kresolmethyläther werden in 60 ccm abs. Alkohol gelöst, dazu gibt man eine heiße Lösung von 2,4 g Hydroxylaminchlorhydrat in 60 ccm abs. Alkohol + 0,7 g Natrium in 30 ccm Alkohol. Die Lösung wird beim Zusammengießen sofort tiefbraun; beim Erhitzen auf dem Wasserbad hellt sie sich allmählich auf bis orangegelb. Nach $^1/_4$ Stunde[2]) wird heiß abgesaugt. Nach dem Eindunsten bleiben braune Kristallkrusten zurück, die dreimal mit Benzol in der Kälte ausgezogen und dann auf Ton getrocknet werden. Der Rückstand wird mit Alkohol er-

[1]) Blanksma, C. 1903 I 78.

[2]) Bei längerem Erhitzen wird das Hydroxylamin weiter verändert. Beim Verdunsten der Lösung bleibt ein dunkelbraunes Harz zurück, aus dem ich keinen charakterisierbaren Stoff mehr isolieren konnte. Ich hatte damit gerechnet, daß sich entsprechend der Bildung von Pikramid aus Pikrylhydroxylamin [Borsche, B. 56 1933 (1923)] Methylpikramid $C_6H(CH_3)(NO_2)_3 \cdot NH_2$ darin würde nachweisen lassen.

wärmt, abgesaugt und das Filtrat vorsichtig mit Wasser versetzt. Dabei fallen leuchtend gelbe, glänzende Kristalle aus, Schmp. 99° (unter Zersetzung).

0,0851 g Sbst.: 0,1024 g CO_2, 0,0204 g H_2O.
0,0801 g Sbst.: 15,10 ccm N (19°, 747 mm)
$C_7H_6O_7N_4$ Ber. C 32,57 H 2,34 N 21,72
Gef. C 32,83 H 2,68 N 21,66.

Das Hydroxylamin ist wochenlang haltbar, ohne daß sich merkbare Zersetzung zeigt. Es löst sich in Alkalilauge und Ammoniak mit tief rotbrauner Farbe. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich auch bei längerem Stehen kein Methylpikramid ab.

Acetyl-β-2, 4, 6-trinitro-m-tolyl-hydroxylamin.

1 g des Hydroxylamins wird unter Erwärmen in 6 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und dann sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden scheiden sich gelbe lange Nadeln der Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 121° ab, die aus Alkohol umkristallisiert werden.

0,0658 g Sbst.: 10,50 ccm N (18,5°, 752 mm)
$C_9H_8O_8N_4$ Ber. N 18,67
Gef. N 18,49.

2, 3, 4, 6-Tetranitrotoluol.

1 g des Hydroxylamins wird in 10 ccm. rauchende Salpetersäure (Dichte 1,52) eingetragen; dabei entsteht eine leuchtend grüne Lösung, die 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt wird. Die Farbe geht allmählich in hellgelb über, eine starke Entwickelung von Stickoxyden macht sich nicht bemerkbar. Nach 4 Stunden wird in Wasser gegossen. Dabei entsteht ein fast weißer Kristallbrei, der durch Umkristallisieren aus verd. Essigsäure weiße glänzende Blättchen vom Schmp. 135° ergibt.

3,269 mg Sbst.: 3,714 mg CO_2, 0,608 mg H_2O.
0,0486 g Sbst.: 8,45 ccm N (18^0,751 mm)
0,0824 g Sbst.: 14,60 ccm N (21^0,750 mm)
$C_7H_4O_8N_4$ Ber. C 30,88 H 1,50 N 20,60
Gef. C 31,00 H 2,08 N {20,15 / 20,30

V. β-4, 6-Dinitro-3-methoxy-phenylhydroxylamin.

4, 6-Dinitro-1, 3-dichlorbenzol.[1])

20 g m-Dichlorbenzol[2]) werden auf einmal in eine Lösung von 27,2 g Kaliumnitrat in 100 g konz. Schwefelsäure eingetragen und heftig geschüttelt, bis die Reaktion (nach etwa $^1/_2$ Stunde) beendet ist, d. h. die Mischung erkaltet. Man setzt darauf unter öfterem Umschütteln eine Stunde auf's Wasserbad, gießt nach dem Erkalten auf Eis und saugt den rein weißen Kristallbrei scharf ab, wobei sich nur geringe Mengen des nicht umgesetzten m-Dichlorbenzols aus dem Filtrat wieder ölig abscheiden. Aus Methylalkohol erhält man prachtvoll glänzende lange Kristallnadeln, Schmp. 103^0, Ausbeute 22 g = 70% der Theorie.

4, 6-Dinitroresorcindimethyläther.[3])

23,7 g Dinitrodichlorbenzol werden in 100 ccm heißem absol. Alkokol gelöst und dazu 4,6 g Natrium in 50 ccm abs. Methylalkohol gefügt. Die Lösung erhitzt sich beim Zusammengießen stark, die Umsetzung tritt unter Abscheidung von Kochsalz sofort ein. Man läßt noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad stehen, saugt nach dem Erkalten den schwer in Methylalkohol löslichen Äther ab, wäscht mit Wasser gründlich aus und erhält nach einmaligem Aufkochen mit Methylalkohol reinen Dinitroresorcindimethyläther vom Schmp. 157^0. Der Rest wird aus dem Filtrat mit Wasser gefällt. Die Ausbeute ist quantitativ.

[1]) Zinke, A. 370 302 [1909].
[2]) Dargestellt nach Bahr, Diss. Göttingen, 1912, S. 27.
[3]) Blanksma, C. 1902 II 513.

β-4, 6-Dinitro-3-methoxy-phenylhydroxylamin.

11,0 g Dinitroresorcindimethyläther werden in 80 ccm abs. Alkohol gelöst, dazu werden 8 g Hydroxylaminchlorhydrat in 120 ccm absol. Alkohol + 2,6 g Natrium in 40 ccm Alkohol gefügt. Nach 9 stündigem Erhitzen wird die Lösung, deren Farbe von dunkelgrün allmählich in dunkelbraun umschlägt, vom ausgeschiedenen Kochsalz abgesaugt. Nach dem Eindunsten hinterbleiben leuchtend rote Kristallkrusten, die bei 128° – 135° schmelzen und bei höherem Erhitzen starke Zersetzung erleiden. Die Kristalle sind leicht löslich in Alkalien mit tiefbrauner Farbe und in Alkokol und Essigester. Durch Schwefelsäure werden sie aus alkalischer Lösung wieder in gelben Flocken vom Schmp. 103° (Zersetzung) gefällt. Das aus verd. Natronlauge umgefällte Hydroxylamin wird zweimal aus Essigester in der Kälte mit Ligroin gefällt. Man erhält so feine hellgelbe Nädelchen vom Schmp. 103° (starke Zersetzung).

Das Hydroxylamin ist wochenlang ohne merkbare Zersetzung haltbar.

0,0792 g Sbst.: 0,1072 g CO_2, 0,0245 g H_2O;
0,0735 g Sbst.: 11,80 ccm N (20°,756 mm)
$C_7H_7O_6N_3$ Ber. C 36,68 H 3,08 N 18,31
Gef. C 36,93 H 3,46 N 18,60.

Bei einem weiteren Versuch wurden molekulare Mengen (1,5 g Dinitroresorcindimethyläther mit 0,52 g $NH_2OH \cdot HCl$ + 0,17 g Na) angewandt und nur 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Hierbei schied sich aber neben dem Hydroxylamin ein beträchtlicher Teil des Ausgangsmaterials unverändert wieder ab.

Benzoyl-β-4, 6-dinitro-
3-methoxy-phenylhydroxylamin.

1 g des Hydroxylamins wird in 10 ccm Pyridin gelöst, mit 0,7 g Benzoylchlorid versetzt und am nächsten Tag aufgearbeitet wie üblich. Das abgeschiedene braune Öl erstarrt

nach einigen Stunden. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man braune Kristalle, Schmp. 131°.

0,0777 g Sbst.: 0,1430 g CO_2, 0,0255 g H_2O;
0,0961 g Sbst.: 10,85 ccm N (21°, 753 mm)
$C_{14}H_{11}O_7N_3$ Ber. C 50,44 H 3,33 N 12,61
Gef. C 50,21 H 3,67 N 12,99.

β-4, 6-Dinitro-3-methoxy-phenylhydroxyl-aminmethyläther.

1 g des Hydroxylamins wird in 55 ccm 1 n-Natronlauge gelöst und mit 2 g Dimethylsulfat $1^1/_2$ Std. lang geschüttelt. Darauf säuert man mit verd. Schwefelsäure an, saugt die braune Fällung ab, löst in wenig Methylalkohol unter schwachem Erwärmen und fällt das Reaktionsprodukt durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in braungrünen Kristallen, Schmp. 135° (Zersetzung).

0,0740 g Sbst.: 10,95 ccm N (20,° 756 mm)
$C_8H_9O_6N_3$ Ber. N 17,30 Gef. N 17,15.

β-2, 4-Dinitro-3-methoxy-phenylhydroxylamin und Ammoniak.

1 g Hydroxylamin wird mit 15 ccm ammoniakalischer Ammoniumacetatlösung kurz aufgekocht, heiß filtriert und die aus dem Filtrat abgeschiedenen Kristalle am nächsten Tag abgesaugt. Schwarzbraune, mikroskopisch kleine Kristallnadeln, Schmp. 113° (Zersetzung).

0,0832 g Sbst.: 0,1068 g CO_2, 0,0282 g H_2O;
0,0676 g Sbst.: 11,65 ccm N (15,5°, 756 ccm)
$C_7H_6O_6N_3 \cdot NH_4, C_7H_7O_6N_3$ Ber. C 35,36 H 3,60 N 20,63
Gef. C 35,02 H 3,79 N 20,29

Anilinverbindung des β-2, 4-Dinitro-3-methoxy-phenylhydroxylamins.

1 g des Hydroxylamins löst man unter vorsichtigem Erwärmen in 15 ccm Anilin und läßt in einer flachen Porzellanschale

bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dabei scheiden sich leuchtend rote Nadeln ab, die abgesaugt und mit Äther gewaschen werden. Schmp. 116°, starke Zersetzung bei 120°. (Im Exsikkator tritt langsame Rückverwandlung in das gelbe Hydroxylamin unter Abspaltung von Anilin ein.)

0,0878 g Sbst.: 0,1562 g CO_2, 0,0363 g H_2O

$C_{13}H_{14}O_6N_4$ Ber. C 48,44 H 4,38

Gef. C 48,53 H 4,63.

Hydrazinverbindung des
β-2,4-Dinitro-3-methoxy-phenylhydroxylamins.

Man löst 1 g des Hydroxylamins unter gelindem Erwärmen in Alkohol und versetzt die dunkelbraune Lösung mit einem Überschuß von 90%igem Hydrazinhydrat. Die Lösung verdunkelt sich bis schwarzbraun und scheidet nach kurzer Zeit büschelförmige, dunkelviolette Kristallnadeln ab, die nach einigen Stunden scharf abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden. Schmp. unter Zersetzung 170° nach vorheriger Braunfärbung (Aufhellung).

0,0570 g Sbst.: 0,0674 g CO_2, 0,0220 g H_2O

0,0786 g Sbst.: 18,00 ccm N (15°, 754 mm)

$C_7H_{11}O_6N_5$ Ber. C 32,17 H 4,25 N 26,82

Gef. C 32,26 H 4,32 N 26,93.

β-3-Hydrazino-4,6-dinitro-phenylhydroxylamin.

1 g des Hydroxylamins wird wie bei der Darstellung des Hydrazinsalzes in alkohol. Lösung mit Hydrazinhydrat versetzt, daraufhin jedoch einige Minuten gekocht. Jetzt scheidet sich nach dem Abkühlen ein braunes Pulver mikrokristalliner Nädelchen ab, die unter Zersetzung bei 196° schmelzen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol war ihr Schmelzpunkt auf 214° gestiegen. Der Mischschmelzpunkt mit dem Produkt aus dem Phenoxy-hydroxylamin und Hydrazin (s. S. 45) zeigte keine Erniedrigung. Es lag also derselbe Stoff vor.

1,2-Diamino-4-nitro-5-methoxybenzol.

1 g des Hydroxylamins wird mit verdünnter Ammoniaklösung erwärmt, dann mit 10 ccm Schwefelammoniumlösung versetzt; dabei färbt sich die vorerst dunkelbraune Lösung leuchtend karminrot. Nach dem Erkalten scheiden sich allmählich leuchtend rote Nadeln ab. Man saugt ab, erhitzt den Rücksand mit verdünnter HCl zum Sieden, filtriert und fällt nach dem Erkalten das Amin wieder mit konzentrierter Ammoniaklösung. Aus heißem Wasser dunkelrote Nädelchen, Schmp. 184°.

0,0546 g Sbst.: 0,0921 g CO_2, 0,0257 g H_2O
$C_7H_9O_3N_3$ Ber. C 45,90 H 4,96
Gef. C 46,02 H 5,26.

3-Ntroso-4,6-dinitro-anisol.

1,15 g des Hydroxylamins werden in 10 ccm Eisessig gelöst und bei Wasserkühlung mit 0,66 g CrO_3 in einigen Tropfen Wasser oxydiert. Am nächsten Tag wird der abgeschiedene Kristallbrei abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Orangegelbe Kristalle, Schmp. 158° unter Grünfärbung.

0,0618 g Sbst.: 0,0840 g CO_2, 0,0153 g H_2O
$C_7H_5O_6N_3$ Ber. C 37,00 H 2,22
Gef. C 37,08 H 2,77.

3,4,6-Trinitroanisol.

1 g des Hydroxylamins wird in 5 ccm rauchende Salpetersäure (Dichte 1,52) eingetragen, auf dem Wasserbad 1 Std. erhitzt und nach dem Erkalten auf Eis gegossen. Die braunflockige Fällung wird abgesaugt und zweimal aus Eisessig durch vorsichtiges Versetzen mit Wasser umkristallisiert. Braungelbe Kristalle, Schmp. 104° (Literaturangabe Schmp. 106 – 107°.)[1])

[1]) Vermeulen, C. 1912 I 724.

0,0622 g Sbst.: 0,0784 g CO_2, 0,0133 g H_2O
$C_7H_5O_7N_3$ Ber. C 34,57 H 2,07
Gef. C 34,39 H 2,39

VI. β-4, 6-Dinitro-3-phenoxy-phenylhydroxylamin.

4, 6-Dinitroresorcin-diphenyläther.

Man löst 11,8 g Dinitrodichlorbenzol in 30 g Phenol, gibt dazu 2,3 g Natrium in 70 g Phenol, erhitzt 8 Std. auf dem Wasserbad und treibt dann das überschüssige Phenol mit Wasserdampf ab. Nach dem Erkalten saugt man den kristallin erstarrten Kolbenrückstand ab und kristallisiert aus viel Methylalkohol um. Weiße derbe Kristallnadeln, Schmp. 129°. Ausbeute 14 g = 80% der Theorie.

0,0906 g Sbst.: 0,2025 g CO_2, 0,0302 g H_2O
$C_{18}H_{12}O_6N_2$ Ber. C 61,35 H 3,44
Gef. C 60,98 H 3,73.

β-4, 6-Dinitro-3-phenoxy-phenylhydroxylamin.

8,8 g Dinitroresorcindiphenyläther (1/40. Mol) werden in 50 ccm absol. Alkohol gelöst, dazu gibt man 4 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 60 ccm abs. Alkohol + 1,3 g Natrium in 30 ccm Alkohol (jeweils < 1/20. Mol) und kocht unter Rückfluß. Die Lösung, beim Zusammengießen tiefgrün, wird dabei allmählich braungelb. Nach 3 Stunden wird vom ausgeschiedenen Kochsalz abgesaugt. Beim Eindunsten der Lösung macht sich starker Phenolgeruch bemerkbar. Es hinterbleiben dunkelviolette Kristallkrusten, die mit dem allmählichen Verdunsten des Phenols ziegelrote Farbe annehmen. Die Kristallkrusten werden zweimal mit Benzol ausgewaschen zur Entfernung des Phenols und auf Ton getrocknet. Dann erhitzt man mit Benzol rasch zum Sieden, saugt heiß ab und versetzt das Filtrat mit dem halben Volumen Ligroin. Allmählich scheidet sich das Hydroxylamin in gelben haarfeinen langen Nadeln ab. Schmp. 116° (Zersetzung).

Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Hydroxylamin mit gelbbrauner Farbe gelöst, die im Laufe einiger Minuten über dunkelbraun in tiefgrün umschlägt. Beim Erwärmen wird die Lösung leuchtend braun, dann karminrot, schließlich schmutzigdunkelbraun.

Das Hydroxylamin hält sich wochenlang unverändert ohne merkbare Zersetzung.

0,0570 g Sbst.: 0,1038 g CO_2, 0,0172 g H_2O;
0,0684 g Sbst.: 8,70 ccm N (20°, 749 mm)
$C_{12}H_9O_6N_3$ Ber. C 49,47 H 3,12 N 14,43
Gef. C 49,68 H 3,38 N 14,60.

Aus den Mutterlaugen (Benzol + Ligroin) kristallisieren im Verlauf einiger Tage neben dem gelben Hydroxylamin noch leuchtend rote, büschelförmig angeordnete Kristalle aus, Schmp. 108° (Zersetzung), die sich allmählich weiter ausbreiten, sodaß schließlich nur noch diese roten Kristalle die Gefäßwände bedecken. Auch beim Impfen der reinen gelben Form des Hydroxylamins in Benzol + Ligroin wird allmählich alles in rote Kristalle verwandelt, die durch Umfällen aus Benzol mit Ligroin wieder die gelbe Form zurückliefern.

Der dunkelbraune Rückstand vom Auskochen mit Benzol wird in Alkohol gelöst und die Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt. Es fallen glänzende, orangegelbe, verfilzte Nädelchen aus, die bei 152° explosionsartig verpuffen und dieselben Farbenreaktionen zeigen wie das Hydroxylamin vom Schmp. 116°. Wie eine Stickstoffbestimmung zeigte, handelt es sich um das Dihydroxylamin + 1 Mol H_2O, das weiter unten eingehender beschrieben wird.

0,0671 g Sbst.: 13,05 ccm N (15°, 744 mm)
$C_6H_2(NO_2)_2 \cdot (NHOH)_2 \cdot H_2O$ Ber. N 22,59
Gef. N 22,57.

Acetylverbindung des β-4,6-Dinitro-3-phenoxy-phenylhydroxylamins.

1 g des Hydroxylamins wird mit 7–8 ccm Essigsäureanhydrid bis zur Lösung erwärmt und dann einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Allmählich scheidet sich die Acetylverbindung in gelben, langen Nadeln ab, die mit Äther gewaschen den Schmp. 149° zeigen.

0,0720 g Sbst.: 8,00 ccm N (19°, 751 mm)
$C_{14}H_{11}O_7N_3$ Ber. N 12,61
Gef. N 12,83.

β-4,6-Dinitro-3-phenoxy-phenylhydroxylamin und Ammoniak.

0,5 g des Hydroxylamins wird in wenig warmem Alkohol gelöst, dazu gibt man 5 ccm konz. Ammoniaklösung. Nach dem Erkalten saugt man ab und erhält so schwarzblaue, glänzende Kristalle, die unter Zersetzung bei 114° schmelzen. Sie färben sich an der Luft in ganz kurzer Zeit, im Exsikkator im Laufe einiger Stunden von außen her hellbraun. Man kann die Rückbildung zum Hydroxylamin beschleunigen, indem man Luft durch die wäßrige Lösung saugt oder die Substanz auf einem Uhrglas ausgebreitet an der Luft stehen läßt. Die zurückbleibenden braungelben Kristalle ergeben durch Umfällen aus Alkohol mit Wasser orangegelbe Kristalle, Schmp. 97° (Zersetzung).

Die Analyse zeigt, daß sich das freie Hydroxylamin zurückgebildet hat.

0,0589 g Sbst.: 0,1074 g CO_2, 0,0180 g H_2O;
0,0816 g Sbst.: 10,00 ccm N (22°, 752 mm)
$C_{12}H_9O_6N_3$ Ber. C 49,47 H 3,12 N 14,43
Gef. C 49,74 H 3,41 N 14,03.

Hydrazinverbindung des β-4,6-Dinitro-3-phenoxy-phenylhydroxylamins.

0,5 g des Hydroxylamins wird in wenig Alkohol gelöst und mit überschüssigem Hydrazinhydrat versetzt. Dabei

fällt das Hydrazinsalz sofort als dicker, schwarzer Kristallbrei aus. Man saugt scharf ab und wäscht mit wenig Alkohol nach. Dunkelviolett glänzende Kristalle, Schmp. 193° (Zersetzung).

Das Hydrazinsalz erleidet im Exsikkator allmähliche Zersetzung unter lichtgelber Verfärbung an der Oberfläche (Rückbildung des Hydroxylamins, siehe auch Ammoniumverbindung).

0,0753 g Sbst.: 14,10 ccm N (21,5°, 752 mm)
$C_{12}H_9O_6N_3 \cdot N_2H_4$ Ber. N 21,67
Gef. N 21,48.

β-4, 6-Dinitro-3-hydrazino-phenylhydroxylamin.

0,5 g des Hydroxylamins wird wie oben mit Hydrazinhydrat umgesetzt, aber anschließend kräftig aufgekocht. Nach mehrstündigem Stehen saugt man ab und kristallisiert die zurückbleibenden orangegelben stark glänzenden Kristallnadeln aus Nitrobenzol um.

Schmelzpunkt 214° unter explosionsartiger Verpuffung.

0,0771 g Sbst.: 0,0897 g CO_2, 0,0260 g H_2O
2,219 mg Sbst.: 0,600 ccm N (21°, 741 mm).
$C_6H_8O_5N_5$ Ber. C 31,32 H 3,51 N 30,47
Gef. C 31,74 H 3,77 N 30,53.

1, 2, 4-Trinitro-5(-dinitro-phenoxy)-benzol.

1 g des Hydroxylamins wird in 10 ccm rauchende Salpetersäure eingetragen und eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man auf Eis. Dabei entsteht eine braune flockige Fällung, die abgesaugt und aus Eisessig durch vorsichtigen Zusatz von Wasser umkristallisiert wird. Hellbraune, würfelförmige Kristalle, Schmp. 185,5°.

Wie die Analysen zeigen, ist nicht nur NHOH zu NO_2 oxydiert, es sind auch in den nicht substituierten Phenylrest 2 Nitrogruppen eingetreten.

0,0612 g Sbst.: 0,0825 g CO_2, 0,0093 g H_2O.
0,0848 g Sbst.: 13,00 ccm N (15°, 744 mm)

$C_{12}H_5O_{11}N_5$ Ber. C 36,45 H 1,28 N 17,73
Gef. C 36,78 H 1,70 N 17,79

VII. β′, β-4, 6-Dinitro-phenylen-dihydroxylamin-1, 3.

17,6 g Dinitroresorcindiphenyläther (1/20. Mol) in 80 ccm absol. Alkohol werden mit 4 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 60 ccm abs. Alkohol + 1,3 g Natrium in 30 ccm Alkohol (jeweils < 1/20. Mol) 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht und dann nach Absaugen des NaCl bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Die Hälfte des krustigen Rückstandes wird dann abermals mit der obigen Menge Hydroxylamin vier Stunden gekocht und dann vom Kochsalz abgesaugt. Dabei macht sich starker Ammoniak-Geruch bemerkbar, der beim weiteren Eindunsten durch deutlichen Phenolgeruch verdrängt wird. Es hinterbleiben schwarze Krusten, die mit Benzol ausgekocht werden. Aus dem Filtrat fällt Ligroin nur Schmieren. Der schwarze Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht und heiß abgesaugt. Aus dem Filtrat kristallisieren beim vorsichtigen Zusatz von Wasser ockerbraune Nädelchen des Dihydroxylamins, die bei 184° explosionsartig verpuffen.

Das Dihydroxylamin zeigt mit konz. Schwefelsäure dieselben Farbenreaktionen wie das 4, 6-Dinitro-3-phenoxyphenylhydroxylamin, ebenso ist es lange Zeit haltbar ohne merkbare Zersetzung. In verd. Natronlauge und in verd. Ammoniak löst es sich mit tief rotbrauner Farbe. Die ammoniakalische Lösung scheidet beim Erwärmen kein Dinitro-m-phenylendiamin ab.

0,0622 g Sbst.: 0,0710 g CO_2, 0,0208 g H_2O.

$C_6H_6O_4N_4 \cdot H_2O$ Ber. C 29,03 H 3,25
Gef. C 29,26 H 3,52.

Aus den Mutterlaugen (Alkohol + Wasser) kristallisiert im Verlauf einiger Tage weiteres Dihydroxylamin in ziegelroten, derben quaderförmigen Kristallen aus, die bei 172°

unter Zersetzung schmelzen. Durch Umkristallisieren aus Alkohol + Wasser erhält man das Hydroxylamin wieder in der ursprünglichen Form (gelbe, haarfeine Nädelchen).

Di-Acetylverbindung des β, β'-4, 6-Dinitro-phenylen-dihydroxylamins.

Man erwärmt 0,5 g des Hydroxylamis mit Essigsäureanhydrid zur Lösung und läßt dann 1 Tag stehen. Es scheiden sich lange, gelbe Kristallnadeln ab, die aus Alkohol umkristallisiert werden. Schmp. 171°.

0,0606 g Sbst.: 9,20 ccm N (18,5°, 751 mm)

$C_{10}H_{10}O_8N_4$ Ber. N 17,84
Gef. N 17,58.

Versuch zur Darstellung von 1, 3-Dinitroso-4, 6-dinitrobenzol.

0,83 g des Dihydroxylamins wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung mit 0,22 g CrO_3 in einigen Tropfen Wasser versetzt. Unter langsamer Gasentwickelung, die sich auch durch gute Kühlung nicht vermeiden ließ, entstand eine braune Ausfällung, die nach einiger Zeit abgesaugt wurde. Es ließ sich aber kein kristallisierender Stoff daraus gewinnen.

1, 2, 4, 5-Tetranitrobenzol.

1 g des Dihydroxylamins wird in 10 ccm rauchende Salpetersäure (1,52) eingetragen. Es entsteht eine grüne Lösung, deren Farbe beim Erhitzen auf dem Wasserbad über braun in gelb übergeht; dabei werden stromweise Stickoxyde entwickelt. Nach 1½ stündigem Erhitzen läßt man erkalten und gießt auf Eis. Der gelbe Niederschlag ergibt nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol mikroskopische, hellgelbe Kriställchen, Schmp. 188°.

0,0526 g Sbst.: 9,82 ccm N (19°, 751 mm)

$C_6H_2O_8N_4$ Ber. N 21,71
Gef. N 21,57.

VIII. β-2, 4, 6-Trinitro-3-methoxy-phenyl-hydroxylamin.

Styphninsäuredimethyläther
(= 2, 4, 6-Trinitroresorcindimethyläther).

a) Resorcindimethyläther.

Nach einer Vorschrift von Vermeulen[1]), nach der Brenzkatechin und Hydrochinon mit Dimethylsulfat umgesetzt worden sind, wurden von mir 22 g Resorcin auf dem Wasserbad mit 40 ccm Dimethylsulfat zur Lösung erwärmt. Dazu ließ ich allmählich im Laufe von 1½ Stunden 100 ccm 5/1 n-Natronlauge zutropfen; die Temperatur wurde auf 50–60° gehalten, sodaß keine Gasentwickelung eintrat. Nach beendeter Reaktion, die durch öfteres kräftiges Umschütteln befördert wurde, ließ ich erkalten, ätherte aus, wusch den ätherischen Auszug 2mal mit Wasser und ließ über Nacht mit $CaCl_2$ stehen. Am nächsten Tag wurde destilliert, die Hauptfraktion ging bei 220–240° über, während die Literatur Kp. 216–217° angibt. Die Ausbeute war gering.

Bessere Ausbeuten (aus 50 g Resorcin 18 bis 19 g Dimethyläther) wurden erzielt durch Arbeiten in der Kälte (Eiskühlung) und in einer Wasserstoffatmosphäre. Unter dauerndem kräftigem Schütteln wurde im Laufe von 1½ bis 2 Stunden die Natronlauge zum Resorcin + Dimethylsulfat zugetropft, dann wurde weiterverarbeitet wie oben. Dabei zeigte die Hauptfraktion den konstanten Siedepunkt 209 bis 210°.

b) Trinitrodimethylresorcin.

Für die weitere Verarbeitung des Resorcindimethyläthers zum Styphninsäurederivat gibt Hönig[2]) eine Vorschrift, nach welcher der Äther, mit Salpetersäure gemischt, in kalt gehaltene konzentrierte Schwefelsäure eingetragen wird. Jedoch konnte nach dieser Methode auch bei den verschiedenartigsten Abänderungen kein greifbares Ergebnis erzielt werden.

[1]) C. 1906 I 834. [2]) B. 11 1042 [1878].

Beim Vermischen des Resorcindimethyläthers mit gewöhnlicher konz. Salpetersäure trat nach kurzer Zeit plötzliche explosionsartige Zersetzung ein. Wasserkühlung, Eiskühlung, Kühlung mit Kältemischung konnten diese früher oder später eintretende Zersetzung nicht verhindern[1]).

Weit günstigere Resultate erzielte ich durch Nitrieren des Resorcins zu Styphninsäure und nachfolgende Umsetzung mit Diazomethan:

c) Styphninsäure.

Nach der Vorschrift von Merz und Zetter[2]) werden 50 g Resorcin, gelöst in 300 ccm konz. Schwefelsäure bei etwa 40°, auf dem Wasserbad 1—2 Stunden erhitzt. Darauf wird die gebildete Resorcindisulfosäure bei 10—12° nitriert durch allmähliche Zugabe von: 1. 100 ccm konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,375) + 14 g H_2O; 2. 100 ccm konz. Salpetersäure; 3. 60 ccm rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1,525). Dann erwärmt man auf dem Wasserbad nochmals kurze Zeit und gießt nach dem Erkalten auf das gleiche Volumen Eis. Das schwach rötlich gefärbte Reaktionsprodukt wird scharf abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Man erhält so 29 g Styphninsäure, die für weitere Umsetzungen genügend rein ist. Schmp. 173° (Literaturangabe 174,5°).

d) Styphninsäuredimethyläther.

Die ätherische Diazomethanlösung aus 25 g Nitrosomethylurethan gibt man zu einer Aufschlämmung von 12,5 g Styphninsäure in 100 ccm Äther, destilliert den Äther ab und kristallisiert den Rückstand aus verdünntem Alkohol um. Ausbeute 9,5 g Dinitroresorcindimethyläther, Schmp. 123°.

β-2, 4, 6-Trinitro-3-methoxy-phenylhydroxylamin.

6,5 g Styphninsäuredimethyläther (1/40. Mol) wurden auf dem Wasserbad mit 80 ccm absol. Alkohol bis zur Lösung

[1]) Nach Abschluß meiner Versuche ist in den Monatsheften für Chemie 45 605 (1924) eine Arbeit von Kohn nnd Löff erschienen, in der dieselben Beobachtungen veröffentlicht werden. [2]) B. 12 2037 [1879].

erwärmt und dazu 4 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 50 ccm absol. Alkohol + 1,3 g Natrium in 30 ccm Alkohol (je < 1/20. Mol) gefügt. Die heiße, sofort tiefdunkel verfärbte Lösung blieb eine Weile lebhaft im Sieden und wurde danach noch einige Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde sofort heiß abgesaugt. Nach dem Eindunsten in flacher Porzellanschale hinterblieben verharzte, blasig aufgeworfene Schmieren. In einem zweiten Fall wurde die heiße Lösung des Hydroxylamins zu einer kalten Lösung des Äthers gegossen, 2 Stunden stehen gelassen und dann abgesaugt. Auch hier hinterblieben nach dem Eindunsten nur Schmieren. Schließlich wurde bei einem dritten Versuch die heiße Hydroxylaminlösung zu einer nur etwa 50° warmen Lösung des Äthers gegeben und sofort abgesaugt. Diesmal hinterblieben nach dem Eindunsten teilweise verharzte Kristallkrusten, die nach intensivem Waschen mit Äther und Trocknen auf Ton einen dunkelbraunen pulverförmigen Rückstand lieferten. Schmp. 148° (Zersetzung, nach vorherigem Zusammensintern). Eine Probe davon wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser versetzt. Nach langem Stehen kamen lange, braune Nadeln vom Schmp. 168° (Zersetzung) heraus.

Da weitere Kristallisationsversuche vergeblich waren, wurde der braune Rückstand mit Essigsäureanhydrid bis zur Lösung erwärmt, sofort heiß abfiltriert und 1 Tag stehen gelassen. Es schieden sich grüngelbe Nadeln ab, die, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmp. 192° hatten.

Wie eine Stickstoffbestimmung zeigte, liegt in ihnen die Acetylverbindung des 3-Hydroxylamino-2, 4, 6-trinitroanisols vor.

3,185 mg Sbst.: 0,503 ccm N (18°, 739 mm)

$C_6H(NO_2)_3(OCH_3)NH \cdot O \cdot COCH_3$ Ber. N 17,73

Gef. N 18,01.

Versuche zur Darstellung von β-2, 4-Dinitro-naphtyl-hydroxylamin.

a) Aus Dinitronaphtylmethyläther.

1. Darstellung von 2, 4-Dinitronaphtyl-methyläther.

Man gießt 0,23 g Natrium, in 10 ccm Methylalkohol gelöst, zu einer heißen Lösung von 2,5 g Dinitrochlornaphtalin in 15 ccm Benzol. Die Lösung färbt sich tiefrot. Man kocht am Rückflußkühler eine Stunde und saugt nach dem Erkalten das teilweise kristallin erstarrte Reaktionsgemisch ab. Der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht zur Entfernung des mitgebildeten Dinitronaphtolnatriums und des Kochsalzes, dann kristallisiert man aus Methylalkohol um. Hellgelbe lange Nadeln, Schm. 97°. Ausbeute 1,2 g = 48% der Theorie.

0,0731 g Sbst.: 0,1420 g CO_2, 0,0228 g H_2O;
3,375 mg Sbst.: 0,333 ccm N (170,750 mm)

$C_{11}H_8O_5N_2$ Ber. C 53,23 H 3,25 N 11,29
Gef. C 52,98 H 3,49 N 11,46.

2. Umsetzung mit Hydroxylamin.

0,8 g Hydroxylaminchlorhydrat in 15 ccm heißem abs. Alkohol + 0,26 g Natrium in 5 ccm Alkohol wurden zu einer heißen Lösung von 2,5 g Dinitronaphtylmethyläther in 30 ccm abs. Alkohol gefügt und die Lösung, die sich allmählich tiefbraun verfärbte, 6 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde vom ausgeschiedenen Kochsalz abgesaugt und bei gewöhnlicher Temperatur in einer flachen Porzellanschale eingedunstet. Es hinterblieb eine schwarzbraune krustige Substanz, die zur Reinigung mit verdünnter Natronlauge schwach erwärmt, abgesaugt und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt wurde. Der mit Wasser gewaschene Rückstand ließ sich weder umkristallisieren noch analysenrein erhalten. Schmp. unter Zersetzung undeutlich ab 140°.

0,0876 g Sbst.: 0,1831 g CO_2, 0,0223 g H_2O

$C_{10}H_5(NO_2) \cdot NHOH$ Ber. C 48,19 H 2,83
Gef. C 56,94 H 2,85.

b) Aus Dinitronaphtyl-phenyläther.

1. Darstellung von 2,4-Dinitronaphtyl-phenyläther.

Man löst 1,15 g Natrium in 25 g Phenol und erhitzt es auf dem Wasserbad 8 Std. lang zusammen mit einer Lösung von 12,6 g Dinitrochlornaphtalin in 25 g Phenol. Die breiige Masse färbt sich allmählich dunkelbraun. Nach beendigter Reaktion bläst man das überschüssige Phenol mit Wasserdampf ab, filtriert nach dem Erkalten und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Feine, hellgelbe Nadeln, Schmp. 183,5°. Ausbeute 14,4 g = 93%.

0,0843 g Sbst.: 6,78 ccm N (19°, 748 mm)

$C_{16}H_{10}O_5N_2$ Ber. N 9,03

Gef. N 9,25.

2. Umsetzung mit Hydroxylamin.

5 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 75 ccm abs. Alkohol + 1,6 g Na in 50 ccm Alkohol gab ich zu einer heißen Lösung von 20 g Dinitronaphtylphenyläther in 100 ccm abs. Alkohol. Die sich allmählich dunkelbraun färbende Lösung wurde 5 Std. unter Rückfluß gekocht, nach dem Erkalten vom Kochsalz abgesaugt und eingedunstet; dabei machte sich starker Phenolgeruch bemerkbar. Die hinterbleibende dunkelbraune krustige Substanz wurde wiederholt mit Benzol in der Kälte ausgezogen und dann auf Ton getrocknet. Ausbeute daran 3,2 g (Schmp. 154 - 158° unter schwacher Zersetzung) neben 9 g aus dem Benzol zurückgewinnbarem Ausgangsmaterial (Schmp. 181°).

Das Rohprodukt wurde wiederholt mit verd. Natronlauge digeriert, abfiltriert und das Filtrat mit verd. Salzsäure versetzt; dabei trat eine braune Fällung ein, die sich nicht kristallisiert erhalten ließ. Schmp. 162 – 167° (starke Zersetzung). Eine analytische Untersuchung zeigte, daß sie jedenfalls nicht das gesuchte Hydroxylamin war.

0,0931 g Sbst.: 0,2038 g CO_2, 0,0341 g H_2O

$C_{10}H_7O_5N_3$ Ber. C 48,19 H 2,83

Gef. C 59,71 H 4,10.

Die Hauptmenge war in verd. NaOH unlöslich und wurde in Alkohol gelöst und mit wenig Wasser gefällt. Aus Methylalkohol erhielt ich schließlich ein braunes Kristallmehl vom Schmp. undeutlich 214°. Es gab bei der Analyse folgende Werte:

0,0898 g Sbst.: 0,1822 g CO_2, 0,0257 g H_2O;
0,0925 g Sbst.: 12,25 ccm N (21°, 738 mm)
Gef. C 55,35 H 3,20 N 14,93.

Eine deutbare Formel läßt sich aus diesen Werten nicht berechnen.

Lebenslauf.

Ich, Ernst Feske, evangelischer Konfession, wurde am 5. Juli 1899 als Sohn des Kaufmanns Paul Feske in Greiz in Thüringen geboren. Nach 4jährigem Besuch der dortigen Volksschule trat ich Ostern 1910 in die Oberrealschule Greiz ein und bestand Ostern 1919 die Reifeprüfung. Ich bezog anschließend als Studierender der Chemie für 2 Semester die Universität Jena. Ostern 1920 siedelte ich nach Göttingen über, um hier mein Studium zu beenden. Am 28. 7. 22 bestand ich die erste, am 19. 12. 1923 die zweite Verbandsprüfung. Vom Januar 1924 bis Juli 1925 widmete ich mich meiner Doktorarbeit.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

in Jena: Kaufmann, Knorr, Pauli, Vongerichten, Wien;

in Göttingen: Borsche, Hückel, Jander, Kötz, Rippel, Tammann, v. Traubenberg, Vogel, Windaus, Zsigmondy.